

УДК 621.315.592; 621.382.002

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ВОЛОКОННОГО ЛАЗЕРА
ДЛЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ SiO₂/Si**

А.М. Скворцов, В.П. Вейко, Хуинь Конг Ту

Исследовано влияние облучения системы SiO₂/Si импульсным иттербиевым волоконным лазером ИЛИ-1-50 на морфологию и структурные свойства системы. Показано, что при лазерном облучении поверхности монокристаллической кремниевой пластины, покрытой тонким термически выращенным слоем SiO₂, происходят существенные структурные изменения, связанные с локализацией на поверхности кремния полос линий скольжения и сеток линий скольжения, образующихся в результате пересечения этих полос. Рассмотрена фоновая теория появления микроструктурного рельефа.

Ключевые слова: лазерное облучение, дислокации, линии скольжения, сетка линий скольжения, механические напряжения, пластическая деформация, рекристаллизация, нанокompозит.

Введение

В последнее время интенсивно развиваются технологии создания нанокompозитных материалов. Эти материалы проявляют уникальные свойства, существенно отличающиеся от свойства вещества в макроскопическом (объемном) состоянии. Особое место занимают нанокompозиты, содержащие наноразмерные частицы полупроводников – нанокластеры и «квантовые точки». К таким нанокompозитам, в первую очередь, относится материал, представляющий собой широкозонную диэлектрическую матрицу SiO₂ с внедренными нанокластерами кремния.

Имеется большое количество экспериментальных и теоретических работ, связанных с исследованиями различных методов микроструктурирования. Существенно меньше число работ по изучению влияния лазерного излучения на микроструктурирование кремния и систему диоксид кремния–кремний (SiO₂/Si). Краткий обзор методов микроструктурирования поверхности кремния приведен в [1]. За период, истекший после этой публикации, расширился диапазон исследований взаимодействия лазерного излучения с системой SiO₂/Si [2–5]. С 2008 г. в СПб НИУ ИТМО проводятся исследования по разработке методов формирования нанокompозитов с кластерами кремния в тонких пленках SiO₂. Эти пленки являются составной частью системы SiO₂/Si (кремниевая монокристаллическая пластина с пленкой диоксида кремния, полученной с помощью высокотемпературного окисления). Для формирования таких нанокompозитов использовался метод лазерного облучения системы SiO₂/Si, который, с точки зрения авторов, является наиболее перспективным и экономичным.

Экспериментальные образцы представляли собой термически окисленные пластины кремния марки КЭФ-4,5, рабочая поверхность которых совпадала с кристаллографической плоскостью (100). Толщина окисной пленки составляла около 100 нм. Облучение образцов производилось импульсным волоконным YLP-лазером: длина волны $\lambda = 1,06$ мкм; длительность импульса – 250 нс; частота следования импульсов –

200 Гц. Облучение экспериментальных образцов системы SiO_2/Si производилось при значениях мощности меньше критической, т.е. такой, при которой начиналось плавление кремния в отдельных микроскопических точках подложки (подплавление кремния). Плотность мощности составляла $(2-4) \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$. Выбор режима облучения обуславливался желанием получить надежный и однозначный ответ на каждый из двух вопросов – как изменяются электрофизические параметры межфазной границы системы SiO_2/Si непосредственно в зоне лазерного воздействия и насколько локальным является это воздействие.

На облученных лазером экспериментальных образцах проводились измерения вольт-фарадных характеристик и фиксировались структурные особенности облученных и необлученных участков подложек. Структурные исследования проводились методом катодолюминесценции и просвечивающей электронной микроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в пленках SiO_2 нанокластеров кремния [6–9].

В настоящей работе приведены результаты исследования микроstructuring системы SiO_2/Si импульсным иттербиевым волоконным лазером типа ИЛИ-1-50 с той же длиной волны, что и в предыдущих исследованиях ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$), при этом значительно увеличены энергия импульсов (до $1,0 \text{ мДж}$) и частота их следования (50 кГц). Сделана попытка объяснения природы микроstructuring.

Методика эксперимента

В качестве экспериментальных образцов использовались пластины монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5, ориентированные в кристаллографической плоскости (100), и КДБ-10, ориентированные в кристаллографической плоскости (111). На пластинах методом термического окисления был выращен слой SiO_2 толщиной 150 нм .

Для облучения структур SiO_2/Si использовался импульсный иттербиевый волоконный лазер типа ИЛИ-1-50 с длиной волны $\lambda = 1062 \text{ нм}$ и случайной поляризацией. Номинальная выходная мощность лазера – 50 Вт , длительность импульсов – 120 нс . Лазер имеет две частоты следования импульсов – 50 и 100 кГц (в эксперименте – 50 кГц). Номинальная энергия в импульсе при максимальной выходной мощности 50 Вт составляет $1,0 \text{ мДж}$. Контроль облученных образцов проводился на оптическом микроскопе Axio Cam 1ss3 фирмы Carl Zeiss, укомплектованном цифровой видеокамерой высокого разрешения.

Результаты экспериментальных исследований

При проведении исследований влияния мощности сфокусированного лазерного пучка на модификацию системы SiO_2/Si выяснилось, что лазерное излучение мощностью $(2-4) \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$, примененное в предыдущих экспериментах и позволявшее без видимого разрушения пленки кремния модифицировать структуру SiO_2 , в новом эксперименте приводит к разрушению пленки, а также к плавлению и испарению кремния (рис. 1, а), причем процесс разрушения происходит скачком, а диаметр разрушенной области (139 мкм) существенно превышает диаметр пятна в фокусе (84 мкм). По этой причине при исследовании режимов облучения структур авторами был выбран метод облучения в сходящихся лучах [1]. На рис. 1, б, приведена фотография области, облученной по этому методу при тех же режимах. Подложка располагалась на 54 мм выше фокуса. Центральная часть (темная область), расположенная в середине облученного пятна, – область, в которой разрушилась пленка SiO_2 (диаметр 333 мкм). Цветные кольца вокруг разрушенной области представляют собой пленку SiO_2 , повторяющую профиль поверхности кремния, рекристаллизованного после плавления. Диаметр области плавления – рекристаллизации кремния – составляет 590 мкм .

Следует заметить, что на рис. 1, б, от центральной темной части рекристаллизованной области кремния, покрытой частицами разрушенной пленки SiO_2 , наблюдается появление микротрещин под углом 60° к касательной, характерных для плоскостей скольжения в монокристаллах кремния с кристаллографической ориентацией поверхностей $\{111\}$. В результате экспериментов были выбраны режимы облучения, при которых сохранялась целостность пленки SiO_2 , а поверхность кремния претерпевала минимальные структурные изменения (точечное подплавление кремния в центре области облучения). Начало микроstructuring поверхности кремния (появление линий скольжения (ЛС)) обнаруживалось при мощности $12,9 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$. Дальнейшее повышение дозы лазерного излучения приводит к резкому (скачкообразному) возрастанию плотности линий, т.е. формированию полос ЛС.

Следом за одной появляются полосы ЛС в других плоскостях скольжения. Полосы ЛС пересекаются под углами, соответствующими плоскостям скольжения для разных кристаллографических ориентаций поверхности кремниевых пластин. При увеличении времени облучения и постоянной мощности рост ЛС и полос ЛС происходит более равномерно, чем в случае набора дозы при постоянном времени облучения и увеличении мощности. На рис. 2 приведены микрофотографии полос скольжения облученных участков, полученных в разных режимах облучения на подложках с кристаллографической ориентацией (100) и (111).

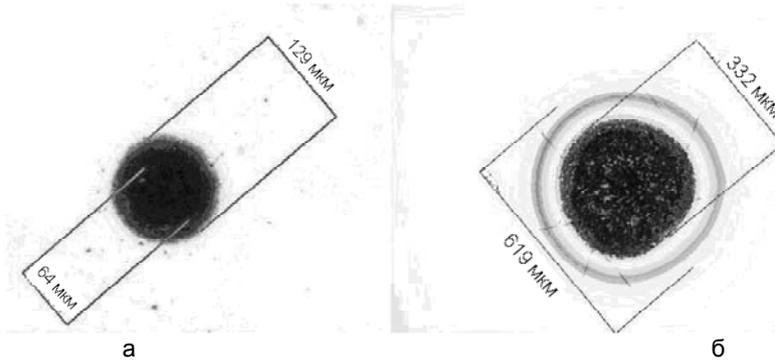


Рис. 1. Фотографии облученных областей на окисленной подложке кремния: облучение пучком, сфокусированным на подложке (а); облучение сходящимся пучком (б)

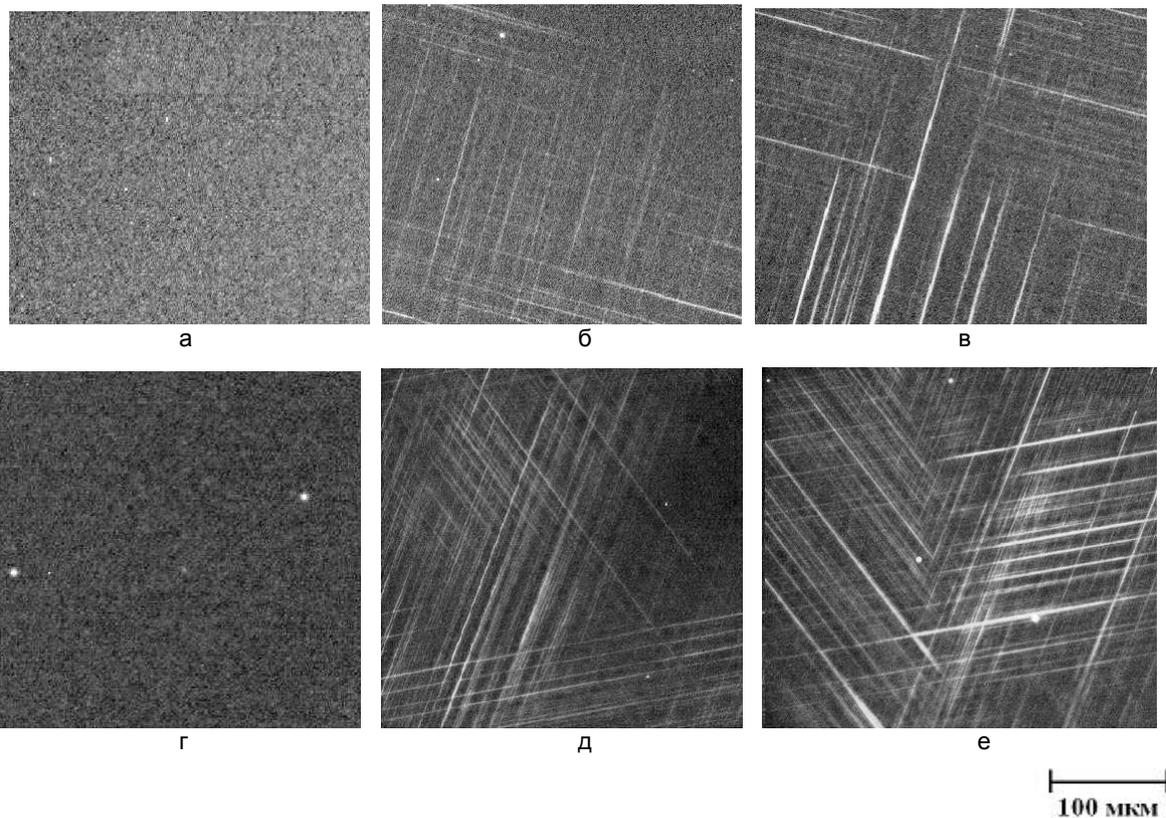


Рис. 2. Микрофотографии сеток ЛС в средней части облученных областей структур SiO_2/Si при разных дозах облучения: структура с ориентацией подложки (100) до облучения (а), $28,2 \text{ Дж/см}^2$ (б), $77,4 \text{ Дж/см}^2$ (в); структура с ориентацией подложки (111) до облучения (г), $28,2 \text{ Дж/см}^2$ (д), $77,4 \text{ Дж/см}^2$ (е). Во всех случаях время облучения равнялось 5 с

Обсуждение полученных результатов

Из приведенных результатов следует, что в результате облучения кремниевой монокристаллической пластины со слоем SiO_2 на поверхности (системы SiO_2/Si) волоконным лазером с длиной волны $\lambda = 1062 \text{ нм}$ происходит пластическая деформация поверхности кремния. Область пластической деформации локализована площадью облучения и представляет собой сетку ЛС, образованную пересечением полос ЛС.

При изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем основными причинами возникновения ЛС на кремниевых подложках являются термические или термомеханические напряжения, возникающие при высокотемпературных обработках подложек (например, термическое окисление, диффузия и др.). Центрами зарождения ЛС являются крупные структурные дефекты, такие как сколы на краях пластины, царапины на поверхности, свирл-дефекты, кластеры преципитатов кислорода. Как правило, эти ЛС пересекают пластину от края до края и при очень больших напряжениях образуют

сетки из полос ЛС. Например, на кремниевых пластинах, ориентированных в главной кристаллографической плоскости (111), они образуют шестиугольную звезду, получившую название «звезда Давида».

В данном случае основной причиной пластической деформации поверхности кремния также являются термомеханические напряжения, однако природа их другая. Исходная система SiO₂/Si является изначально напряженной. Упругие механические напряжения, обусловленные структурными особенностями SiO₂ и Si, являются касательными к поверхности кремния и растягивающими. Их максимальные значения приложены к поверхности [10]. Кроме того, следует учитывать, что особыми генерационными свойствами обладают поверхностные слои монокристаллов. Здесь согласно модели, предложенной АLEXИНЫМ для межфазной границы Si-SiO₂, находятся легко действующие поверхностные источники, генерирующие дислокации при низких напряжениях сдвига вследствие разности модулей упругости кремния и окисла.

Пленка SiO₂ практически прозрачна для излучения с длиной волны $\lambda = 1062$ нм, а коэффициент поглощения кремния на этой же длине волны $a \approx 9,35$ см⁻¹, поэтому энергия фотонов полностью передается кристаллической решетке кремния. В результате поглощения энергии квантов фононы кристаллической решетки увеличивают энергию, часть которой передается соседним фононам, а часть выделяется в виде тепла. Происходит разогрев области облучения. Приповерхностный слой кремния разогревается сильнее, так как в нем фононы получают большее число квантов энергии. В результате кристаллическая решетка в приповерхностных слоях кремния существенно деформируется, изменяется ее постоянная, химические связи между атомами ослабевают. Разогрев системы SiO₂/Si приводит к тому, что к структурным напряжениям, действующим в системе SiO₂/Si до облучения, добавляются термические напряжения, обусловленные разницей коэффициентов термического линейного расширения SiO₂ и кремния (для SiO₂ $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, для Si $\alpha = (2,55-4,15) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹).

Учитывая вышеизложенное энергетическое состояние системы SiO₂/Si, механизм формирования на поверхности кремния сетки ЛС может быть объяснен следующим образом. В результате постоянной накачки энергии лазерным пучком с высокой частотой следования импульсов (50 кГц) происходит «перегрев» фононов, и в приповерхностных слоях кремния начинается интенсивная генерация собственных точечных дефектов (междоузельных атомов кремния и вакансий). Увеличение плотности точечных дефектов, в свою очередь, приводит к появлению и возрастанию плотности дефектов упаковки и дислокаций. Под действием касательных напряжений на границе SiO₂/Si дислокации по механизму скольжения передвигаются к поверхности кристалла. Согласно этому механизму, движение дислокации происходит следующим образом [11]. Дислокация легко движется в плоскости скольжения, т.е. в той плоскости, в которой находится дислокационная линия и ее вектор Бюргерса. Перемещение краевой дислокации на одно межатомное расстояние представляет собой согласованную перегруппировку атомов возле дислокации и не сопровождается диффузионным переносом массы. Под действием касательного напряжения ряд атомов, образующих дислокационную линию, вытесняет ряд атомов в соседней плоскости, образуя полную плоскость. Вытесненный же ряд атомов вызывает перестройку связей, и образуется новая плоскость с дислокацией на конце – дислокация переместилась на величину вектора Бюргерса, т.е. на одно межатомное расстояние. Так, перемещаясь, дислокация, в конце концов, выйдет на поверхность кристалла, и здесь появится ступенька, равная межатомному расстоянию. Эта ступенька и является выходом ЛС на поверхность монокристалла, хотя она не может быть обнаружена визуально. Так как в плоскости скольжения движутся десятки и сотни дислокаций, то в результате их выхода на поверхность высота ступеньки будет увеличиваться. Под микроскопом эта «высокая» ступенька наблюдается как ЛС.

Деформация развивается неоднородно и начинается от центра облучаемой области. По этой причине ЛС располагаются на разных расстояниях друг от друга, образуя полосу ЛС. При увеличении дозы облучения скольжение дислокаций распространяется на другие пересекающиеся плоскости скольжения системы. В результате получается сетка дислокаций, образующаяся при пересечении полос ЛС, сформированных на пересекающихся плоскостях скольжения (рис. 2, б, д). В начале пластической деформации с ростом дозы облучения плотность ЛС в полосе растет, затем начинает уменьшаться, сопровождаясь увеличением высоты ступенек ЛС. Наконец, в результате появления большого числа дислокаций, движущихся по плоскостям скольжения, и сетки ЛС возможно появление новых источников для размножения дислокаций – источников Франка–Рида [12]. Таким источником дислокаций в данном случае может быть отрезок движущейся дислокации, застопоренный точками пересечения ЛС, расположенными в разных полосах. Как известно, «взрыв» одного источника Франка–Рида способен образовать сотни новых дислокаций.

Начиная с определенных величин доз облучения подложек, часть ЛС превращается (перерастает) в микротрещины, формирование которых начинается в центральной части облученных областей в местах пересечения и скопления ЛС (рис. 2, в, е). При мощностях, которые вызывают появление микротрещин в облученном участке подложки, на обратной полированной стороне пластины возникают микротрещины в виде тонких лучей, исходящих из одной точки, совпадающей с центром облученной области. Это сви-

детельствует о том, что начавшаяся на поверхности кристалла пластическая деформация с увеличением дозы облучения распространяется на всю толщину кремниевой пластины.

О фононной природе возникновения локальной пластической деформации свидетельствует также следующий эксперимент. На стандартном экспериментальном образце с помощью алмазного резца был нанесен скрайб. Именно механические нарушения поверхности кремниевых пластин при термических обработках являются основной причиной возникновения ЛС. В данном случае при лазерном облучении скрайб не инициирует появление ЛС. Более того, скрайб является барьером при развитии ЛС даже в том случае, когда область облучения частично (краем) заходит на скрайб. Необходимо также отметить, что для формирования сеток ЛС вблизи края пластины SiO_2/Si требуется доза облучения в два–три раза меньше, чем в середине пластины. Это можно объяснить тем, что край пластины ограничивает движение «фононного ветра». Иначе говоря, край пластины задерживает передачу энергии фононами в этом направлении. Энергия фононов растет, и повышается температура в области облучения до порога пластичности при более низких дозах. В центре же пластины энергия лазерного излучения передается кристаллической решетке во все стороны на большие расстояния от облученной области. Следовательно, для разогрева кристаллической решетки до появления пластической деформации в средней части пластины требуется большая доза облучения, чем на краю пластины.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность микроструктурирования поверхности монокристалла кремния в системе SiO_2/Si импульсным иттербиевым волоконным лазером типа ИЛИ-1-50 с энергией импульса 1 мДж и частотой следования импульсов 50 кГц.

Показано, что на поверхности кремния в области облучения возникает пластическая деформация, что обусловлено результатом воздействия на систему SiO_2/Si нескольких энергетических факторов:

- энергии фононов лазерного излучения (большая энергия и высокая частота следования импульсов);
- упругих механических напряжений, вызванных различием структур сочлененных решеток кремния и диоксида кремния;
- термических напряжений, возникающих при лазерном облучении системы SiO_2/Si за счет разницы температурных коэффициентов линейного расширения кремния и диоксида кремния;
- наличия низкоэнергетических центров зарождения дислокаций на границе раздела SiO_2/Si .

Пластическая деформация проявляется в виде полос, каждая из которых состоит из большого числа параллельных друг другу линий скольжения, расположенных на соответствующих плоскостях скольжения. Пересечение полос приводит к появлению в кристаллической решетке кремния сложно структурированной поверхности в виде сетки линий скольжения. Следует особо отметить, что при таком микроструктурировании поверхности кремния не нарушается целостность пленки SiO_2 и сохраняется величина ее пробивного напряжения.

Предложен возможный фононно-дислокационный механизм формирования морфологии микроструктурированной поверхности кремниевой подложки. Предварительные исследования вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик первых экспериментальных образцов позволяют надеяться на возможность практического применения этого метода микроструктурирования.

Литература

1. Вейко В.П., Дышлошенко С.С., Скворцов А.М. Лазерное микроструктурирование поверхности кремния // Научно-технический сборник «Диагностика и функциональный контроль качества оптических материалов». – СПб: СПбГУ ИТМО, 2004. – Ч. 2. – С. 138–153.
2. Serano Justin R. and David G. Cahil. Micron-scale buckling of SiO_2 on Si // *Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – P. 7606–7610.
3. Скворцов А.М., Плотников В.В., Соколов В.И. Формирование нанокластеров кремния в структуре кремний/диоксид кремния // *Изв. вузов. Приборостроение.* – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 62–67.
4. Medvid Arthur, Dmitruk Igor, Onufrijevs Pavels, Pundyk Iryna. Properties of Nanostructure Formed on SiO_2/Si Interface by Laser Radiation // *Solid State Phenomena.* – 2007. – V. 131–133. – P. 559–562.
5. Medvid A., Onufrijevs P., Kropman D., Mellikov E., Mukepavela F., Bakradze F. Low-K factor of SiO_2 layer on Si irradiated by YAG:Nd laser // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2007. – V. 353. – № 5–7. – P. 703–707.
6. Скворцов А.М., Лэ Зуй Туан, Чуйко В.А., Фам Куанг Тунг. Формирование регулярного массива наноструктур кремния в пленке SiO_2 на кремниевой подложке методом проекционного лазерного облучения // *Изв. вузов. Приборостроение.* – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 69–75.
7. Skvortsov A.M., Veiko V.P., Sokolov V.I., Pham Qung Tung, Khaletsky R.A. Laser modification of thermal oxide films on silicon // International conference «Fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies» (FLAMN-10): Abstracts. – St. Petersburg: Russia, 2010. – P. 103.

8. Khaletsky R.A., Zamoraynskaya M.V., Kolesnikova E.V., Skvortsov A.M., Sokolov V.I., Pham Qung Tung, Veiko V.P. «Long-range action» effect under laser irradiation of SiO₂-Si system // International conference «Fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies» (FLAMN-10): Abstracts. – St. Petersburg: Russia, 2010. – P. 105.
9. Veiko V.P., Skvortsov A.M., Sokolov V.I., Pham Qung Tung, Khalecki R.A., Efimov E.I., Vartanyan Tigran A. Effect of laser irradiation on the structures properties such as SiO₂/Si // Fundamentals of Laser-Assistant Micro- and Nanotechnologies 2010. Proceeding of SPIE. – 2011. – V. 7996. – P. 79960S-79960S-5.
10. Скворцов А.М., Фролков Е.Г. Дефектообразование и надежность больших интегральных схем: Учебное пособие. – СПб: СПб ГИТМО (ТУ), 2003. – 139 с.
11. Хирт Д., Лотте Н. Теория дислокаций: Пер. с англ. / Под ред. Э.М. Нагорного и Ю.А. Осипьяна. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
12. Бенгус В.З. Скорость размножения подвижных дислокаций и источники подвижных дислокаций. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 315–333.

- Скворцов Альберт Матвеевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, a-skvortsov@yandex.ru
- Вейко Вадим Павлович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, veiko@lastech.ifmo.ru
- Хуинь Конг Ту** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, Picochip912@yahoo.com