



УДК 621.315.592

## МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ВОЛОКОННЫМ ЛАЗЕРОМ В РЕЖИМЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СКАНИРОВАНИЯ

А.М. Скворцов<sup>а</sup>, Т.А. Трифонова<sup>а</sup>, Хуинь Конг Ту<sup>б</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация<sup>б</sup> Куинён университет, Куинён, 591443, Вьетнам

Адрес для переписки: a-skvortsov@yandex.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 27.07.15, принята к печати 21.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1062-1071

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Скворцов А.М., Трифонова Т.А., Хуинь Конг Ту. Микроstructuring моноcrystals of silicon by fiber laser in the regime of high-speed scanning // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 1062–1071.

### Аннотация

**Предмет исследования.** Исследована структура поверхности пластины монокристаллического кремния (подложки) с термически выращенным на поверхности диоксидом кремния (системы SiO<sub>2</sub>/Si) после облучения импульсным иттербиевым волоконным лазером типа ИЛИ-1-20. Основными требованиями к режимам облучения системы являлись сохранение целостности пленки диоксида кремния в процессе микроstructuring и отсутствие взаимовлияния близлежащих облученных областей подложки. **Метод.** Исследования проведены на пластинах монокристаллического кремния КЭФ-4,5, ориентированных в кристаллографической плоскости (111) с исходным (естественным) диоксидом кремния (SiO<sub>2</sub>), толщиной порядка 4 нм, и SiO<sub>2</sub>, толщиной 40 нм и 150 нм, выращенном методом термического окисления во влажном кислороде. Исследованы также пластины КДБ-10, ориентированные в плоскости (100), с толщиной термического окисла 500 нм. Облучение системы SiO<sub>2</sub>/Si производилось с помощью лазерного комплекса, на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера ИЛИ-1-20. Номинальная выходная мощность лазера составляет 20 Вт, а длина волны лазерного излучения составила λ=1062 нм. Облучение производилось сфокусированным пучком, диаметр пятна 25 мкм, с частотой следования импульсов 99 кГц. Облучение образцов с толщиной SiO<sub>2</sub> 150 нм и 40 нм производилось при плотности мощности 1,2·10<sup>2</sup> Вт/см<sup>2</sup>, а образцов с толщиной SiO<sub>2</sub> 500 нм – при плотности мощности 2,0·10<sup>2</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Сканирование проводилось с помощью двухосевого сканатора на базе приводов VM2500+ с управлением через персональный компьютер с программным комплексом «SinMark™». Использовалась только одна линия сканирования при максимальной скорости перемещения луча 8750 мм/с. Контроль морфологии облученных образцов проводился на оптическом микроскопе ZeissA1M с высоко разрешающей ПЗС-матрицей. Для структурных измерений использовался сканирующий зондовый микроскоп Nanoedicator компании NT-MDT. **Основные результаты.** Показано, что при однократном воздействии высокочастотного импульсного лазерного излучения на систему SiO<sub>2</sub>/Si при сохранении целостности пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности кремния происходит образование однотипных симметричных микроstructures. Высказывается предположение, что причина их появления – реконструкция поверхности кремния, возникающая в процессе рекристаллизации поверхностного расплава кремния в облученной области подложки. Морфология этих микроstructures обусловлена действием ряда факторов: кристаллографическая ориентация пластины, исходная (перед термическим окислением) реконструкция поверхности пластины, упругие механические напряжения системы SiO<sub>2</sub>/Si, лазерное воздействие (термическое, корпускулярное, волновое). Установлены режимы облучения, при которых наблюдаются данные структуры. **Практическая значимость.** Впервые при микроstructuring системы SiO<sub>2</sub>/Si волоконным лазером в режиме высокоскоростного сканирования получены изображения фигур, по которым можно косвенно судить о реконструкции атомов на поверхности кремниевой подложки, которую имела подложка перед термическим окислением. Четко выраженная локализация энергии лазерного излучения при выбранных режимах облучения позволяет утверждать о возможности выявления и контроля структурных дефектов элементов полупроводниковых электронных устройств.

**Ключевые слова:** лазерное облучение, сканирование, микроstructuring, реконструкция поверхности, сверхрешетка, монокристаллический кремний, диоксид кремния, система SiO<sub>2</sub>/Si, микроstructures.

**Благодарности.** Работа поддержана грантом РФФИ № 13-02-00033.

## MICROSTRUCTURING OF SILICON SINGLE CRYSTALS BY FIBER LASER IN HIGH-SPEED SCANNING MODE

А.М. Skvortsov<sup>a</sup>, Т.А. Trifonova<sup>a</sup>, Huynh Kong Tu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>b</sup> Quy Nhon University, Quy Nhon, 591443, Viet Nam

Corresponding author: a-skvortsov@yandex.ru

### Article info

Received 27.07.15, accepted 21.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1062-1071

Article in Russian

**For citation:** Skvortsov A.M., Trifonova, T.A., Huynh Kong Tu. Microstructuring of silicon single crystals by fiber laser in high-speed scanning mode. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 1062–1071.

### Abstract

**Subject of Study.** The surface structure of the silicon wafers (substrate) with a thermally grown silicon dioxide on the surface (of SiO<sub>2</sub>/Si) is studied after irradiation by pulse fiber laser of ILI-1-20 type. The main requirements for exposure modes of the system are: the preservation of the integrity of the film of silicon dioxide in the process of microstructuring and the absence of interference of surrounding irradiated areas of the substrate. **Method.** Studies were carried out on silicon wafers KEF-4,5 oriented in the crystallographic plane (111) with the source (natural) silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) with thickness of about 4 nm, and SiO<sub>2</sub> with 40 nm and 150 nm thickness, grown by thermal oxidation in moist oxygen. Also, wafers KHB-10 oriented in the plane (100) with 500 nm thickness of thermal oxide were investigated. Irradiation of SiO<sub>2</sub>/Si system was produced by laser complex based on ytterbium fiber pulse laser ILI-1-20. Nominal output power of the laser was 20 W, and the laser wavelength was  $\lambda = 1062$  nm. Irradiation was carried out by a focused beam spot with a diameter of 25 microns and a pulse repetition rate of 99 kHz. The samples with 150 nm and 40 nm thickness of SiO<sub>2</sub> were irradiated at a power density equal to  $1,2 \cdot 10^2$  W/cm<sup>2</sup>, and the samples of SiO<sub>2</sub> with 500 nm thickness were irradiated at a power density equal to  $2,0 \cdot 10^2$  W/cm<sup>2</sup>. Scanning was performed using a two-axis Coordinate Scanning Device based on VM2500+ drives with control via a PC with the software package "SinMarkTM." Only one scan line was used at the maximum speed of the beam equal to 8750 mm/s. Morphology control of the irradiated samples was conducted by an optical microscope ZeissA1M with high-resolution CCD array. A scanning probe microscope Nanoedicator of the NT-MDT company was used for structural measurements. **Main Results.** It has been shown that at a single exposure of high-frequency pulsed laser radiation on SiO<sub>2</sub>/Si system, with maintaining the integrity of the SiO<sub>2</sub> film, similar symmetric microstructures are formed on the silicon surface. We suggest that the reason for their appearance is the reconstruction of the surface of the silicon arising in the process of recrystallization of the silicon melt surface in the irradiated region of the substrate. The morphology of these microstructures is due to several factors: crystallographic orientation of the plate, original (before the thermal oxidation) reconstruction of the plate surface, elastic stresses of SiO<sub>2</sub>/Si, laser treatment (thermal, corpuscular, wave). Exposure modes for the observed structures have been determined. **Practical Relevance.** For the first time in the microstructuring of SiO<sub>2</sub>/Si by fiber laser in the high-speed scanning mode, images of pieces have been obtained, which can indirectly imply that the reconstruction of atoms on the silicon substrate surface occurs before the thermal oxidation. Clearly marked localization of laser energy at selected irradiation modes enables to assert the possibility of detection and control of structural defects for the elements of semiconductor electronic devices.

### Keyword

laser irradiation, scanning, microstructuring, surface reconstruction, superlattice, single-crystal silicon, silicon dioxide, SiO<sub>2</sub>/Si system, microstructure

### Acknowledgements

The study was supported by RFFI grant № 13-02-00033.

### Введение

Поверхности кристаллов большинства полупроводниковых материалов содержат структурные перегруппировки атомов по отношению к их регулярной объемной структуре. Например, структура поверхности монокристалла кремния, совпадающая с главной кристаллографической плоскостью (111), перестраивается в «сверхрешетку» с периодом, в семь раз превышающим объемный период решетки [1]. Поверхность имеет двухмерную периодичность – в двух направлениях, параллельных поверхности. Расстояние между атомными слоями по нормали к поверхности будет также отличаться от параметра решетки в объеме подложки, структура приповерхностных слоев может быть обозначена как (7×7) по отношению к объемной структуре [1]. Таким образом, реальная поверхность монокристаллической кремниевой подложки может быть представлена как «пластина», состоящая из субатомных плоскостей. Такая структура поверхности кремния во многом обуславливает то, что уже при комнатной температуре на поверхности монокристалла кремния имеется слой диоксида кремния толщиной от 3 до 4 нм в зависимости от времени его нахождения на воздухе. Объем элементарной ячейки диоксида кремния существенно превышает объем ячейки кремния, поэтому каждую реальную атомную плоскость следовало бы описывать несколькими субплоскостями. Число таких субплоскостей тем больше, чем больше разница между элементарной ячейкой кремния и элементарной ячейкой пленки на ней. Следовательно, даже идеально полированная поверхность кремниевой монокристаллической пластины (полное отсутствие нарушенного слоя на поверхности) является атомарно структурированной. Такое самоструктурирование заключается в

образовании на поверхности монокристалла системы субатомных плоскостей, образующих «сверхрешетку». Параметры элементарной ячейки этой «сверхрешетки» зависят от химической обработки поверхности и условий естественного роста диоксида кремния после нее.

Микроструктурирование поверхности монокристаллов кремния имеет важное значение в электронной технике. В работе [2] рассмотрены три основных метода микроструктурирования поверхности монокристаллов кремния: химический, электрохимический и лазерный. Показано, что эти традиционные методы являются перспективными и в технологии XXI века. Однако основное внимание в последнее время уделяется лазерной технологии. Это объясняется такими уникальными свойствами лазерного излучения, как монохроматичность, когерентность, высокая плотность энергии в импульсе, малые размеры пятна фокусировки, точность контроля интенсивности, длительности воздействия и положения лазерного луча. Вместе с тем, главное преимущество лазерного облучения состоит в способности влиять на различные процессы в твердом теле эффективным и избирательным образом [3]. Это преимущество избирательности воздействия лазерного пучка особенно важно, когда микроструктурированию подвергается монокристаллическая кремниевая пластина с термически выращенным слоем диоксида кремния на поверхности (система  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Именно такая система положена в основу планарной интегральной схем на основе полевых транзисторов с изолированным затвором типа металл–окисел–полупроводник. В связи с этим для практического использования лазерного микроструктурирования системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  требуются детальные экспериментальные исследования механизмов генерации, взаимодействия и накопления структурных дефектов при лазерном облучении подобной системы.

Исследования по микроструктурированию системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  в рамках программы РФФИ проводятся группой сотрудников Международной лаборатории «Лазерные микро- и нанотехнологии» Университета ИТМО (грант РФФИ № 13-02-00033). Механизмы формирования точечных дефектов при точечном облучении в сходящихся лучах иттербиевого волоконного лазера ИЛИ-1-50, образования на их основе дислокаций с последующим выстраиванием дислокаций в линии скольжения представлены нами в работе [4]. Показано, в частности, что процесс пластической деформации облученной области кремния завершается формированием сетки линий скольжения. Если продолжать облучение, то число линий скольжений растет, в местах пересечений линий скольжения появляются микротрещины, и далее происходит разрушение кристалла. Таким образом, подтверждаются эффект накопления структурных дефектов в кремнии при увеличении числа импульсов лазерного облучения [5, 6] и дислокационный механизм разрушения кремния при высокочастотном импульсном лазерном облучении [7]. О накопительном характере процесса дефектообразования и разрушения монокристалла кремния с увеличением дозы облучения свидетельствует и работа [8]. В этом случае важным фактором, кроме мощности, является микроструктурированный способ дозирования энергии излучения [7]. На избирательность действия лазерного излучения указывают результаты, полученные в [9], когда процесс локального микроплавления кремния происходит на поверхности под слоем  $\text{SiO}_2$  в местах выхода на поверхность дислокаций. С ростом мощности облучения происходит разрастание площадей микроплавления и слияние их в сплошную область.

Важной особенностью лазерного воздействия на монокристаллический кремний является его дальное действие [10]. Оно заключающееся в том, что под действием энергии фотонов растет энергия и амплитуда колебаний фононов, и за счет фононного «ветра» происходит дефектообразование в решетке кремния за пределами облученной области. Этот «эффект дального действия» присутствует постоянно, когда производится облучение лазером системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Следует особо остановиться на еще одном свойстве монокристаллической решетки кремния – остаточных дефектах, которые уместно назвать «памятью кристалла кремния». Суть этой «памяти» заключается в следующем. Если в монокристаллическую кремниевую пластину ввести структурные дефекты (например, провести локальную диффузию легирующей примеси), а затем шлифовкой и полировкой полностью удалить слой пластины, содержащий эти легированные области, то окажется, что после проведения термической обработки такой кремниевой пластины проявляются области со структурными дефектами кристаллической решетки в тех местах, над которыми производилась локальная диффузия. Как было сказано выше, на реальной поверхности монокристаллической пластины кремния происходит самоструктурирование, заключающееся в образовании на поверхности монокристалла системы субатомных плоскостей, представляющих «сверхрешетку». Вместе с тем, зная о свойстве «памяти» кристаллической решетки кремния, казалось целесообразным исследовать, влияет ли лазерное излучение на морфологию микроструктурированной поверхности системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , обусловленную реконструкцией поверхности кремния.

Под реконструкцией поверхности понимают процесс, в результате которого атомы поверхности кристалла изменяют свои положения по сравнению с объемом образца таким образом, что на поверхности образуется структура, отличающаяся от объемной периодичностью и (или) типом симметрии.

В объеме кристалла кремния все валентные связи ( $\pi$ -связи) насыщены. Каждая связь содержит два спин-спаренных электрона. При формировании поверхности кристалла, например, при раскалывании кристалла, связи между атомами разрываются, что приводит к возникновению смежной плотности по-

верхностного заряда, а электронные пары распадаются на независимые электроны, которые в состоянии образовать новые связи – их называют оборванными связями.

Оборванные связи на поверхности делают ее нестабильной, возникает избыток свободной энергии. Исходя из этого, ненасыщенные связи стремятся сформировать новые, тем самым уменьшая свободную энергию поверхности [11]. Для того чтобы насытить оборванные связи, атомы смещаются из своих первоначальных положений. Достигая структуры, при которой наблюдается локальный минимум свободной энергии поверхности, они образуют различные геометрии реконструкций.

Существует множество различных геометрий реконструированной поверхности. Для поверхности Si(111) характерны такие структуры, как  $(2 \times 1)$  и  $(7 \times 7)$  [12]. В зависимости от температуры обработки на данной поверхности могут быть получены структуры типа  $(5 \times 5)$ ,  $(3 \times 3)$  и  $(9 \times 9)$ . Для поверхности Si(100) характерны такие реконструкции, как  $(2 \times 1)$  и  $(4 \times 2)$  [13, 14].

Реконструкция типа  $(7 \times 7)$  – пожалуй, самый сложный и широко изучаемый тип поверхности твердого тела. Ее открыли в 1959 г. Р.Е. Шлиер и Ф.Т. Фарнсворт методом дифракции медленных электронов [15].

Геометрия реконструкции типа  $(7 \times 7)$  описывается моделью димер-ададом-дефект упаковки, или так называемой DAS-моделью (dimer-adatom-stacking fault), предложенной Такаянаги в 1985 г. [16]. Вид реконструкции DAS-модели показан на рис. 1. В работе С. Ньюмана [16] указывается на приоритет Такаянаги в разработке DAS-модели реструктурированной поверхности монокристалла кремния.

В зависимости от расстояния до поверхности атомы изображены кружками соответствующего размера. Самыми верхними атомами ячейки  $(7 \times 7)$  являются 12 адатомов. Каждый из них связан с тремя нижележащими опорными атомами. Несколько ниже адатомов расположены шесть rest-атомов, положение которых – такое же, как на нереконструированной поверхности кристалла. Еще один rest-атом имеется в угловой ямке ячейки. Наконец, по краям ячейки и вдоль ее короткой диагонали находятся атомы, образующие 9 димеров.

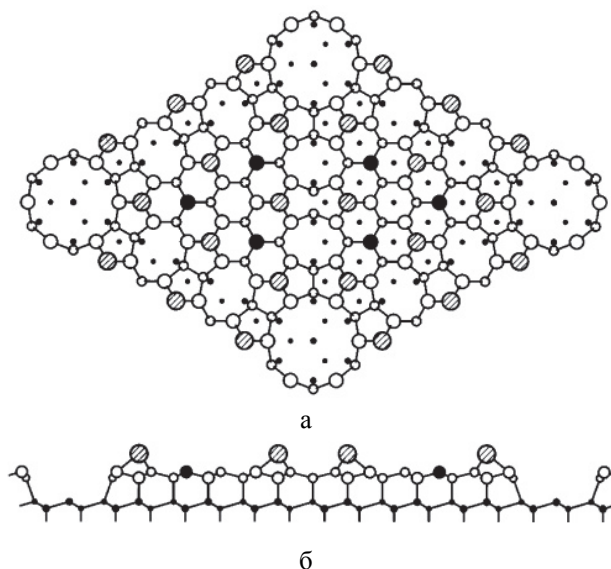


Рис. 1. DAS-модель структурной реконструкции Si(111) типа  $(7 \times 7)$  [16]: расположение атомов кремния в ячейке DAS-модели (вид сверху) (а); расположение атомов кремния в ячейке DAS-модели в продольном сечении ячейки (б)

Стоит также отметить, что поверхность кремниевой подложки представляет собой субплоскость, т.е. состоит из наложенных одна на другую оборванных механической обработкой частей кристаллографических плоскостей. Таким образом, получение на поверхности системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  структуры определяется как отдельными факторами, перечисленными выше, так и их совокупностью.

Структурирование окисленной поверхности кремния, ориентированной в плоскостях (100) и (111), описывается в работе А. Gorecka-Drazazga [17]. Этапы термического получения реконструкции чистой поверхности кремния  $(7 \times 7)$  в вакууме на поверхности Si(111) описываются в работах К.Д. Вроммер [18] и Р. Аebi [19]. Получение реконструкции на чистой поверхности, ориентированной в различных плоскостях при низкоэнергетическом ионном воздействии, освещается в работе Зиновьева [20]. Но в настоящее время структурирование поверхности системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  под действием импульсов лазера наносекундной длительности исследовано недостаточно.

В настоящей работе приводятся результаты эксперимента, в котором наблюдается образование микроструктур на поверхности кремния в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при действии одиночных наносекундных лазерных импульсов, формируемых на одной линии сканирования. При этом считается, что расстояние ме-

жду облученными областями существенно превышает протяженность областей, обусловленных «дальностью» и приведенных в работе [10]. Полученные топологические особенности микроструктур в системе SiO<sub>2</sub>/Si ранее не были освещены в научной литературе и, по нашему мнению, связаны со структурной реконструкцией исходной поверхности подложки и последующим термическим окислением.

#### Методика эксперимента

В качестве экспериментальных образцов использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5, ориентированные в кристаллографической плоскости (111) с разной толщиной окисла, и пластины КДБ-10, ориентированные в плоскости (100) с толщиной окисла 500 нм. На пластинах, ориентированных в плоскости (111), методом термического окисления во влажном кислороде был выращен слой SiO<sub>2</sub> толщиной 150 нм и 40 нм.

Микроструктурирование системы SiO<sub>2</sub>/Si производилось с помощью лазерного комплекса на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера ИЛИ-1-20, имеющего следующие основные характеристики: номинальная выходная мощность 20 Вт, длина волны лазерного излучения  $\lambda=1062$  нм, максимальная энергия в импульсе – 1,0 мДж. Облучение структур с толщиной окисла 150 нм и 40 нм производилось при плотности мощности  $1,2 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>, структур с толщиной окисла 500 нм – при плотности мощности  $2,0 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>. Облучение производилось сфокусированным пучком (диаметр пятна облучения 25 мкм), частота следования импульсов 99 кГц, длительность импульсов 120 нс, скорость движения лазерного луча 8750 мм/с. Приведенная здесь скорость сканирования лазерного пятна является максимальной для сканатора установки. Она обеспечивает получение максимально возможных расстояний между соседними облученными областями на линии сканирования, что исключает появление эффекта дальности действия, по крайней мере, в средней части линии сканирования. В ходе экспериментов по микроструктурированию системы SiO<sub>2</sub>/Si было обнаружено, что величина средней плотности мощности на разных участках линии сканирования существенно различается, настолько, что на одной линии сканирования лазерного пучка можно проследить весь механизм процесса микроструктурирования системы SiO<sub>2</sub>/Si. В областях облучения, расположенных в начале и конце линии сканирования, где уменьшается расстояние между пятнами облучения, наблюдается разрушение пленки SiO<sub>2</sub> и абляция кремния через образовавшиеся отверстия в пленке. Вероятно, это связано с тем, что на участке расположения этих областей скорость сканирования ниже установленной, и, соответственно, плотность расположения пятен облучения на линии сканирования больше, чем в средней части линии сканирования. Именно в этих частях линии сканирования увеличивается средняя плотность мощности, ускоряется процесс дефектообразования, растут глубина плавления и температура расплава в центрах облучаемых областей. В результате перечисленных процессов в центре облученной области происходит разрыв размягченной пленки SiO<sub>2</sub>, а затем, с ростом температуры, и плавление. Через образовавшиеся отверстия в пленке SiO<sub>2</sub> происходит абляция расплавленного кремния. В областях облучения, где скорость сканирования лазерного луча близка к максимальной (8750 мм/с), не происходило разрушение пленки SiO<sub>2</sub> в центрах пятен облучения. В результате не происходила и абляция кремния с поверхности кристалла. В целом выбранный режим лазерной обработки структур SiO<sub>2</sub>/Si обеспечил получение требуемого условия эксперимента (целостность пленки SiO<sub>2</sub> в средней части линии сканирования). В то же время за счет увеличения плотности пятен облучения в начале и конце линии сканирования появилась возможность исследовать дальнейшее развитие процесса микроструктурирования системы.

Контроль морфологии облученных образцов проводился на оптическом микроскопе ZeissA1M с ПЗС-матрицей, обладающей высоким разрешением. Полученные структуры также исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для АСМ-измерений использовался сканирующий зондовый микроскоп Nanoedicator компании NT-MDT.

#### Анализ результатов

На рис. 2 приведены микрофотографии облученных областей на линиях сканирования, выполненных после облучения импульсным иттербиевым волоконным лазером в режиме высокоскоростного сканирования различных структур SiO<sub>2</sub>/Si при сохранении целостности пленки SiO<sub>2</sub>.

Как видно из микрофотографий, приведенных на рис. 2, на поверхности всех пластин, подвергшихся лазерному облучению, в областях воздействия лазера наблюдается микроструктурирование поверхности системы SiO<sub>2</sub>/Si. Внешне облученные области напоминают «цветок» с круглой областью в середине микрорельефа и «лепестками» вокруг нее (вид цветка ромашки). Как видно на рис. 2, области имеют различное количество «лепестков». При облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) (рис. 2, а), количество «лепестков» в среднем составляло 7, хотя иногда наблюдалось и 6, и еще реже – 9. На пластинах, ориентированных в плоскости (100), количество «лепестков» достигает в среднем 10 (рис. 2, б). При облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) с толщиной окисла  $d_0 = 40$  нм (рис. 2, в) и с той же плотностью мощности, облученные участки уже не имеют четких топологических форм, хотя на них и намечаются формы рельефа, приведенные на рис. 2, а, б. Увеличение плотности

мощности облучения этих структур приводит к разрушению пленки SiO<sub>2</sub> с последующим частичным разрушением поверхности кремния за счет абляции кремния.

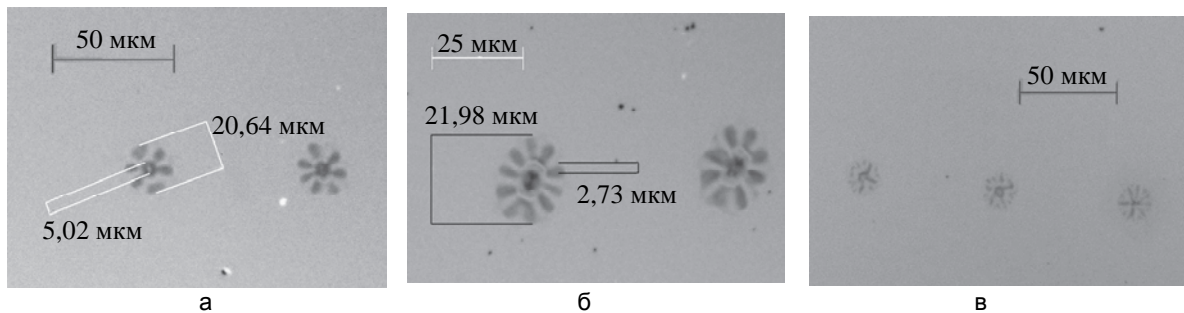


Рис. 2. Микрофотографии облученных областей: пластины кремния (111), толщина окисла  $d_0 = 150$  нм, плотность мощности  $1,2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (а); пластины кремния (100), толщина окисла  $d_0 = 500$  нм, плотность мощности  $2,0 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (б); пластины кремния (111), толщина окисла  $d_0 = 40$  нм, плотности мощности  $1,2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (в)

Анализ результатов, полученных нами в настоящей работе по микроструктурированию системы SiO<sub>2</sub>/Si при выбранных выше режимах работы лазерной установки и при условии целостности пленки SiO<sub>2</sub>, и сопоставление их с ранее полученными данными [9] свидетельствуют о том, что сформировавшиеся области являются областями рекристаллизованного после микроплавления отдельных участков облученных областей монокристаллического кремния. Под действием облучения таким лазерным импульсом системы SiO<sub>2</sub>/Si происходит микроплавление поверхности кремния под ставшей пластичной («размягченной», температура плавления SiO<sub>2</sub> равна 1700 °С) пленкой SiO<sub>2</sub>, а после прекращения действия импульса следует рекристаллизация кремния. При кристаллизации расплава затравочная часть поверхности монокристалла кремния (основная нерасплавленная часть подложки) участвует в определении границы и рельефа кристаллизованной части расплава. После удаления пленки SiO<sub>2</sub> травлением в плавиковой кислоте с последующей промывкой пластин поверхность кремния на облученных областях полностью сохраняет микрорельеф структуры SiO<sub>2</sub>/Si.

Следует еще раз обратить внимание на форму микротопологии облученных лазером областей. В центре – круглая кристаллизованная область. Вокруг нее – радиально направленные овалы фигуры («лепестки») в разных количествах на равных расстояниях друг от друга, которые не соединены с центральной областью и отстоят от нее на равном расстоянии. Как следует из проведенного эксперимента, для формирования такой микроструктуры с четко сформированными контурами необходимо наличие пленки SiO<sub>2</sub> толщиной выше 40 нм. На неокисленных кремниевых пластинах с толщиной естественного оксида кремния 4 нм подобных микроструктур получить не удастся: с ростом плотности мощности лазерного излучения сразу начинается абляция кремния.

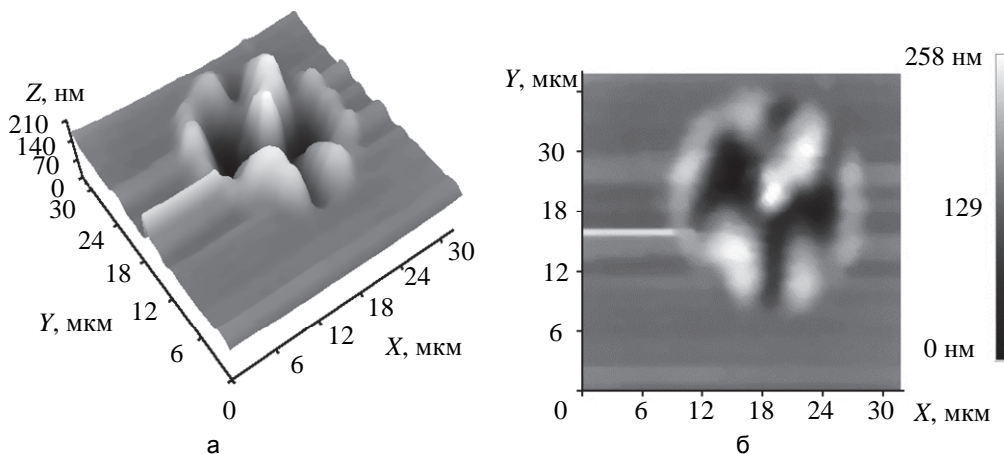


Рис. 3. АСМ-изображения рельефа облученных областей системы SiO<sub>2</sub>/Si, полученных при облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) с толщиной SiO<sub>2</sub>  $d_0 = 150$  нм, и плотности мощности  $1,2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>: 3D-АСМ-изображение (а); 2D-АСМ-изображение (б)

Для структурных исследований типичных микрорельефов, показанных на рис. 2, а, использовался сканирующий зондовый микроскоп Nanoindicator компании NT-MDT. На рис. 3 приведены 3D- (рис. 3, а) и 2D- (рис. 3, б) АСМ-изображения рельефа облученных областей системы SiO<sub>2</sub>/Si. Подобные АСМ-изображения рельефа облученных областей являются типичными и относятся к той части линии сканирования, где сохраняется целостность пленки SiO<sub>2</sub>. Как видно на рис. 3, а, структура нанорельефа



представляет собой зауженные сверху колонны высотой 130 нм, расположенные вокруг центральной колонны, высотой 260 нм. Между центральной колонной и остальными располагаются ямки разной глубины (максимальная глубина – 130 нм). Именно эти колонны (точнее, контуры оснований этих колонн) и определяют топологический рисунок облученных областей, показанных на рис. 2, а, б.

Колонны обычно правильной формы состоят из кристаллизованного расплава кремния, покрытого утоньшенной («растянутой») пленкой SiO<sub>2</sub>, толщина которой уменьшается к вершине колонны. Морфология микроструктурированной поверхности системы SiO<sub>2</sub>/Si в облученной области связана с распределением энергии лазерного излучения по площади пятна облучения, особенностью взаимодействия пластичной пленки SiO<sub>2</sub> (пластичность которой сильно меняется с температурой) с твердой фазой кремниевой подложки и расплавом кремния, упругим воздействием пучка фотонов на систему SiO<sub>2</sub>/Si<sub>ж</sub>+Si<sub>тв</sub>.

Особо следует рассмотреть процессы плавления кремния на поверхности, граничащей с термически выращенной пленкой диоксида кремния. Уже в исходном состоянии в такой системе SiO<sub>2</sub>/Si в приповерхностных слоях кремния действуют сильные механические напряжения, растягивающие кристаллическую решетку. Как показано в работе [9], под действием лазерного облучения такой системы микроплавление кремния локализуется в местах выхода на поверхность структурных дефектов, в частности, дислокаций. Можно предположить, что в данном эксперименте центрами локализации микроплавления являются те участки поверхности, где происходили процессы реконструкции поверхности кремниевой подложки до термического окисления, а, может быть, затем и в процессе термического окисления. На этих участках поверхности кристаллической решетки ковалентные связи атомов либо ослаблены за счет смещения атомов из узлов решетки, либо вообще разрушены. В этой связи появление микроплавления на поверхности кремния в центре пятна лазерного облучения можно объяснить большой плотностью энергии в этой части пятна. Отсюда и большая глубина плавления, и большая высота кристаллизованной области кремния в центре облученной области. Микроплавление в областях, которые обозначены в работе как «лепестки» (рис. 2), возникает в областях, где происходит реконструкция не только в приповерхностных слоях (формирование «субплоскостей»), но и распространяется вглубь на ряд атомарных плоскостей кристалла кремния, где ковалентные связи атомов также ослаблены. Здесь меньше глубина плавления и ниже колонны кристаллизованного кремния.

Механизм микроструктурирования в областях, расположенных ближе к концам линии сканирования, намного сложнее. В начальный момент действия лазерного импульса протекают рассмотренные выше процессы. Но со временем растет температура расплава за счет эффекта дальнего действия, увеличивается глубина плавления и высота выпучивания расплава. Одновременно увеличивается пластичность пленки SiO<sub>2</sub> и возрастает давление пучка фотонов через пластичную пленку SiO<sub>2</sub> на расплавленные участки облучаемой области. В результате взаимодействия всех этих процессов, трудно поддающихся количественной оценке, происходит разрыв пленки на самой высокой (средней) колонне. Под давлением фотонного потока происходит выброс расплава кремния. На 3D-АСМ-изображении (рис. 4, а) видны остатки вспученной разорванной пленки SiO<sub>2</sub> и ямка в подложке глубиной около 1,3 мкм. Видно также, что расплав центральной колонны растягивает пленку не только вверх, но и в стороны по поверхности кремния. В результате на узких участках происходит смыкание расплава главной колонны с расплавом областей колонн – «лепестков». После разрушения пленки SiO<sub>2</sub> происходит выброс расплава не только из центральной области, но и из боковых областей. На рис. 4, б, приведено 2D-АСМ-изображение поверхности облученной области в режиме разрушения пленки SiO<sub>2</sub>.

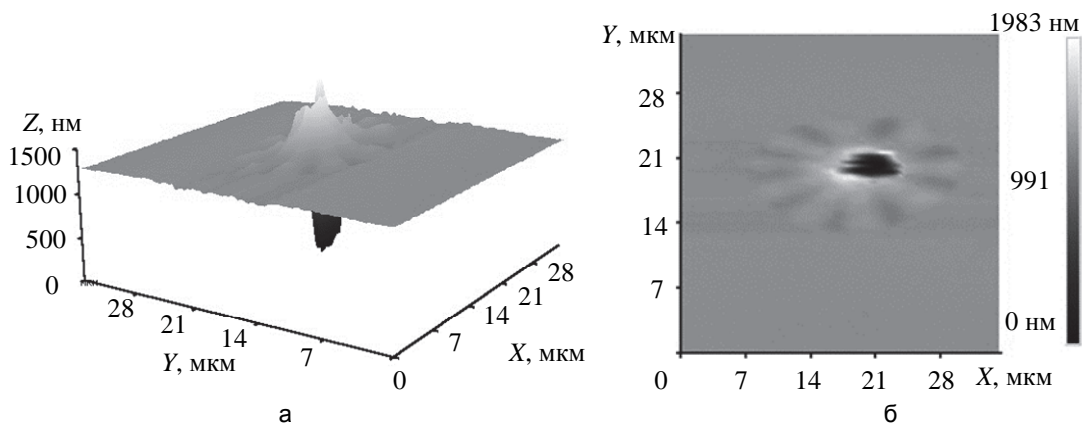


Рис. 4. АСМ-изображения рельефа облученных областей, полученных при облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) с толщиной окисла  $d_o = 150$  нм, и плотности мощности  $1,2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, с разрушением пленки SiO<sub>2</sub> в центре облученной области: 3D-АСМ-изображение (а); 2D-АСМ-изображение (б)

На рис. 4, б, видно, что на местах, где при цельной пленке окисла кремния формируются колонны кристаллизованного кремния, образовались ямки от вытесненного расплава, имеющие такую же форму «лепестков», как и на рис. 2. Максимальная глубина ямок в средней части «лепестков» составляет несколько десятков нанометров.

Используемый в данных режимах процесс микроstructuring – достаточно тонкий, но на различных типах пластин (рис. 2) морфология микроstructuring областей сохраняет основную (лепестковую) структуру и в том случае, когда происходит разрушение более толстой пленки  $\text{SiO}_2$ . На рис. 5 приведено 3D-АСМ-изображение рельефа двух соседних облученных областей, полученных при облучении пластины, ориентированной в плоскости (100) с толщиной окисла  $d_0 = 500$  нм, и плотности мощности  $2,0 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, с разрушением пленки  $\text{SiO}_2$  в центрах облученных областей.

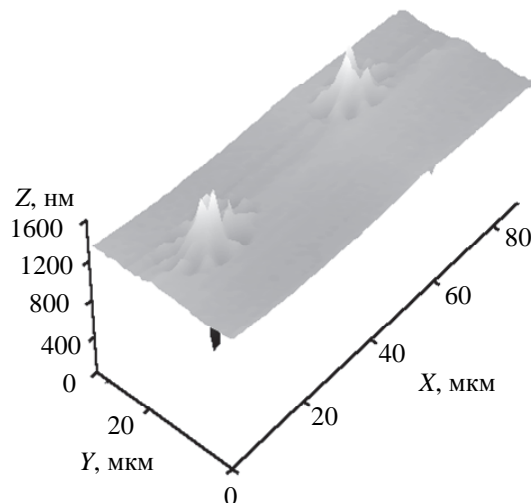


Рис. 5. 3D-АСМ-изображение облученных областей системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  на пластинах кремния с ориентацией (100) и пленкой  $\text{SiO}_2$ , толщиной 500 нм

Из рис. 5 следует, что, несмотря на большую толщину окисной пленки (в три раза больше, чем на рис. 4), топология АСМ-изображения сохраняет лепестковую структуру даже в условиях разрушения такой пленки  $\text{SiO}_2$ . Это подтверждает стабильность локализации лазерного излучения на структурных дефектах, связанных с реконструкцией и окислением поверхности кремния.

### Заключение

В результате проведенных исследований изучены причины появления на поверхности монокристаллического кремния регулярных структурных дефектов, связанных с реконструированием атомов поверхности и образованием на поверхности монокристалла системы субатомных плоскостей, образующих «сверхрешетку».

Разработана методика и выбраны режимы лазерного облучения системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , обеспечивающие при сохранении целостности пленки  $\text{SiO}_2$  получение на поверхности кремния однотипных симметричных микроструктур. Особенностью этого облучения, наряду с высокой плотностью мощности ( $1,2 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>), является микроstructuring дозирования мощности: импульсы с длительностью 120 нс следуют с частотой 99 кГц; скорость сканирования лазерного пучка 8750 мм/с.

По разработанной методике изготовлены экспериментальные образцы на пластинах кремния с кристаллографической ориентацией (111) и (100) и толщинами пленок  $\text{SiO}_2$  40, 150 и 500 нм, и на них проведены структурные исследования. Микрофотографии облученных областей имеют симметричный топологический рисунок: в центре области – круг, а вокруг него симметрично расположены области овальной формы – «лепестки». Показано, что появление «лепестков» связано с реконструкцией поверхности кристалла, а число их вокруг центральной области – также и с ориентацией монокристалла кремния.

Показано, что для успешного микроstructuring системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с получением симметричных фигур, характеризующих особенность дефектов реконструкции поверхности кремния, необходимо наличие пленки  $\text{SiO}_2$ , толщиной не менее 40 нм. Показано, что из сопоставления морфологии АСМ-изображений и топологии на микрофотографиях следует, что линии оснований колонн определяют контуры топологии элементов микрофотографии. После удаления пленки  $\text{SiO}_2$  травлением в растворе плавиковой кислоты морфология поверхности кремния полностью совпадает с морфологией системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Показано, что форма и высота колонн а также их число и другие элементы морфологии обусловлены взаимодействием ряда факторов – кристаллографической ориентацией пластины, исходной (перед термическим окислением) реконструкцией поверхности пластины, упругими механическими напряже-



ниями системы SiO<sub>2</sub>/Si, лазерным воздействием (термическим, корпускулярным, волновым), неравномерным распределением энергии на площади облучения, зависимостью вязкости пленки SiO<sub>2</sub> от температуры расплава кремния и температуры на остальной поверхности.

Показано, что в случае, когда разрушается пленка SiO<sub>2</sub>, над расплавом в центральной области потоком фотонов выдавливается из-под пленки расплав кремния через центральную часть облученной области, где образуется глубокая ямка. Остальная часть облученной области полностью сохраняет начальную топологию и указывает на вид реконструкции атомов кремния на поверхности монокристаллической подложки перед термическим окислением.

Следует отдельно отметить стабильность локализации лазерного излучения на структурных дефектах поверхности монокристалла кремния, обусловленных реконструкцией поверхности. Это еще раз подтверждает важное свойство лазерного излучения – избирательность, которую следует шире использовать в технологии полупроводниковой микро- и нанoeлектроники.

#### References

1. Woodruff D.P., Delchar T.A. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, 1986.
2. Skvortsov A.M., Zharova Yu.A., Tklich V.L. Mikrostrukturovanie poverkhnosti monokristallov kremniya v elektronike [Microstructured surface of silicon single crystals in electronics]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroenie*, 2006, vol. 49, no. 1, pp. 60–65.
3. Mirzoev F.Kh., Panchenko V.Ya., Shelepin L.A. Laser control of processes in solids. *Physics-Uspekhi*, 1996, vol. 39, no. 1, pp. 1–29.
4. Skvortsov A.M., Veiko V.P., Huynh Cong T. Pulsed fiber laser application for SiO<sub>2</sub>/Si system microstructuring. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2012, no. 5 (81), pp. 128–133. (In Russian)
5. Banishev A.F., Novikova L.V. Formation of reversible and nonreversible structure defects on silicon surface under laser pulses effect. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, 1992, no. 4, pp. 55–58.
6. Banishev A.F., Golubev V.S., Kremnev A.Y. Generation and accumulation of dislocations on the silicon surface under the action of pulse-periodic emission from a YAG:Nd laser // *Physica. The Russian Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 46, no. 8, pp. 962–967. doi: 10.1134/1.1395116
7. Banishev A.F., Pavlov A.M. Formirovanie struktur dislokatsii v pripoverkhnostnom sloe kremniya pod vozdeistviem lazernogo izlucheniya s mikrostrukturovannym raspredeleniem intensivnosti [Formation of dislocation structures in the surface layer of silicon by laser radiation with microstructured intensity distribution]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, 2008, no. 6, pp. 11–17.
8. Veiko V.P., Skvortsov A.M., Huynh Cong Tu, Petrov A.A. Laser ablation of monocrystalline silicon under pulsed-frequency fiber laser. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 426–434. doi: 10.17586/2226-1494-2015-15-3-426-434 (In Russian)
9. Skvortsov A.A., Huynh Cong T., Khaletskiy R. Microstructuring mechanism of SiO<sub>2</sub>/Si system under irradiation by a scanning pulsed fiber laser beam. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2013, no. 3 (85), pp. 137–143. (In Russian)
10. 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 SiO<sub>2</sub>-Si system. *Proc. Int. Conf. on Fundamentals of laser assisted micro- and nanotechnologies, FLAMN-10*. St. Petersburg, Russia, 2010, pp. 105.
11. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. 7x7 Reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 1983, vol. 50, no. 2, pp. 120–123. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.120
12. Zangwill A. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, 1988, 454 p.
13. Joannopoulos J.D., Pino A.D., Meade R.D. Semiconductor surface studies. *RLE Progress Report*, 1996, no. 135, pp. 131–136.
14. Iton M. The dynamical mechanism of (111) surface reconstruction: frustration and vortex structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, vol. 4, no. 4, pp. 8447–8460. doi: 10.1088/0953-8984/4/44/007
15. Charles B. Duke. Semiconductor surface reconstruction: the structural chemistry of two-dimensional surface compounds. *Chemical Reviews*, 1996, vol. 96, no. 4, pp. 1237–1259.
16. Newman C. Temperature induced Si(111) reconstruction as represented by the DAS model and supporting Ab initio calculations of the model. *CEM*, 2001, no. 924, 9 p.
17. Gorecka-Drazazga A. Micro and nano structurization of semiconductor surfaces. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 2005, vol. 53, no. 4, pp. 433–440.
18. Brommer K.D., Needels M., Larson B. Ab initio theory of the Si(111)-(7x7) surface reconstruction: a challenge for massively parallel computation. *Physical Review Letters*, 1992, vol. 68, no. 9, pp. 1355–1359. doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1355

19. Aebi P. *The magic of self-assembly on silicon surface*. Available at: <http://physics.unifr.ch/fr/page/151> (accessed 28.01.2014).
20. Zinov'ev V.A. *Protsessy na Poverkhnosti Kremniya pri Nizkoenergeticheskom Ionnom Vozdeistvii v Usloviyakh Molekulyarno-Luchevoi Epitaksii: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Processes on the silicon surface at low-energy ionic action in a molecular beam epitaxy . Dis. PhD Tech. Sci.]. Novosibirsk, 2004, 174 p.

- Скворцов Альберт Матвеевич** – доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, a-skvortsov@yandex.ru
- Трифопова Татьяна Александровна** – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, yeahtanya@gmail.com
- Хуинь Конг Ту** – кандидат технических наук, преподаватель, Куинён университет, Куинён, 591443, Вьетнам, Picochip912@yahoo.com
- Albert M. Skvortsov** – D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, a-skvortsov@yandex.ru
- Tatiana A. Trifonova** – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, yeahtanya@gmail.com
- Huynh Cong Tu** – PhD, lecturer, Quy Nhon University, Quy Nhon, 591443, Viet Nam, Picochip912@yahoo.com