

Изучение *in situ* фотохимических процессов на границе жидкость-полупроводник с помощью атомно-силового микроскопа

А.А.Бухараев, А.А.Можанова, Н.И.Нургазизов,
Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
e-mail: bukh@dionis.kfti.kcn.ru

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет проводить измерения непосредственно в жидкой среде. Это открывает принципиально новые возможности для исследования физико-химических процессов на границе жидкость-твердое тело. Путем последовательного получения *in situ* АСМ-изображений одного и того же участка поверхности можно в реальном масштабе времени с нанометровым пространственным разрешением наблюдать за трансформацией поверхности твердого тела при его травлении или растворении. При этом, регистрируя изменение таких количественных параметров, как шероховатость и толщина растворенного слоя, можно получать кривые, отражающие кинетику физико-химических процессов, что позволяет глубже понять природу и механизмы явлений, протекающих на границе жидкость-твердое тело. Подобные методы исследования *in situ* представляют большой практический интерес, поскольку они максимально приближены к реальным технологиям, используемым в микроэлектронике.

Для определения скорости травления с помощью АСМ удобно применять специальные структуры, в которых исследуемое вещество сформировано в виде отдельных изолированных фрагментов на подложке устойчивой к используемому растворителю, так, чтобы в поле сканирования АСМ попадала ступенька, расположенная на границе между исследуемым материалом и подложкой. Тогда, периодически измеряя высоту такой ступеньки, можно *in situ* получать данные о толщине травливаемого слоя и по этим данным строить кривые, отражающие кинетику процесса травления.

Именно такая методика была нами использована ранее для изучения кинетики травления в водных растворах HF диоксида кремния. SiO₂ был сформирован методом фотолитографии в виде отдельных полосок шириной 1.5 мкм на поверхности пластины из кристаллического Si (100) *n*-типа [1,2]. Было показано, в частности, что после ионной бомбардировки скорость травления SiO₂ существенно увеличивается из-за наличия в приповерхностном имплантированном слое радиационных дефектов. В экспериментах использовался зондовый микроскоп Р4-SPM-МДТ с полем сканирования 15x15 мкм, работающий в режиме АСМ и специальная жидкостная ячейка, размещенная на пьезосканере микроскопа.

С помощью АСМ, оснащенного такой ячейкой, можно исследовать *in situ* не только химические, но и фотохимические процессы на границе жидкость - твердое тело. В АСМ для регистрации вертикальных перемещений кантилевера используется непрерывное излучение полупроводникового лазера (670 нм, 1 мВт), которое отражается от поверхности микрозонда. При юстировке лазерного луча относительно микрозонда можно добиться, чтобы часть излучения падала на сканируемый участок поверхности. Кроме того, можно проводить дополнительную подсветку поверхности образца внешним источником лазерного излучения малой мощности (чтобы избежать заметного нагрева образца и увеличения термодрейфа АСМ-изображения). При достаточно большом поле сканирования (15x15 мкм), в перерывах между получением изображений одного и того же участка поверхности, кончик микрозонда располагается в верхнем правом углу поля сканирования и не затеняет поверхность. Это позволяет, многократно сканируя один и тот же участок поверхности, наблюдать *in situ* процесс фототравления кремния, стимулированный лазерным излучением.

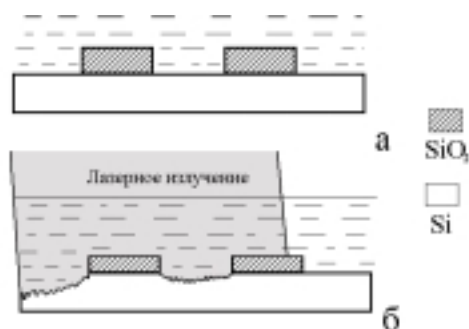


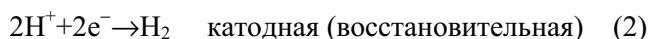
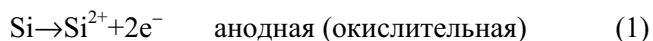
Рис.1. Схема процесса фототравления Si: а - исходное состояние образца, б - изменение профиля под действием лазерного излучения.

Использовались те же структуры SiO_2 -Si, что и в работах [1, 2], у которых на поверхности Si методом фотолитографии были сформированы полоски из SiO_2 шириной 1.5 мкм и высотой 100 нм. Для наглядности схема процесса фототравления поверхности таких образцов показана на рис. 1 а и б, на которых отражено состояние поверхности образца соответственно до и после воздействия лазерного излучения. В экспериментах *in situ* использовался водный раствор плавиковой кислоты с содержанием HF от 0.25 до 0.5%. Толщина полосок SiO_2 в процессе эксперимента уменьшается за счет растворения в кислоте. Свет, воздействуя на незащищенные диоксидом кремния участки образца, стимулирует фототравление кремниевой подложки. На рис.2 представлены экспериментальные АСМ-изображения, полученные на одном и том же участке в разные моменты времени при воздействии лазерного излучения. На них хорошо видно, как в левой нижней части сканируемой области, там, куда попадет лазерный луч, развивается процесс фототравления участков Si, расположенных между полосками SiO_2 . Путем измерения глубины формирующихся канавок Si относительно SiO_2 были получены данные о кинетике процесса фототравления Si, представленные на рис. 2д. Эти зависимости (1-3) различны, поскольку интенсивность света по сечению лазерного луча неоднородна. Там же, куда лазерное излучение не

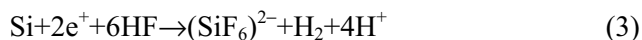
попадало, изменение высоты рельефа (кривая 4) отражает обычный процесс травления SiO₂ в HF.

После завершения растворения SiO₂ в HF, процесс фототравления Si продолжается. На рис.3 представлены АСМ-изображения, полученные при большем увеличении и отображающие конечную стадию процесса фототравления исходной структуры SiO₂-Si в 0.5% растворе HF. При этом фототравление носит анизотропный характер, в результате чего на тех участках поверхности Si, которые в начале эксперимента были защищены полосками SiO₂, образуются структуры, имеющие характерный треугольный профиль (рис.3б), а между ними формируется поверхность Si с неупорядоченным микрорельефом. В самом конце эксперимента, через 120 мин лазерного воздействия на всей области сканирования наблюдается поверхность с сильно развитым микрорельефом - своего рода пористый Si (*por*-Si). При этом максимальный перепад высот на такой поверхности достигает 400 нм, средний размер пор в плоскости составляет 300 - 500 нм.

В основе явления фототравления (фотокоррозии), лежит эффект увеличения числа носителей заряда под действием света [3]. На границе раздела твердое тело-полупроводник одновременно и с одинаковыми скоростями протекают две параллельные электрохимические реакции - анодная (окисление) и катодная (восстановление). Для фототравления Si это две сопряженные реакции:



В процессе фототравления на поверхности кремния формируются микрокатодные и микроанодные участки [3,4], что приводит впоследствии к образованию *por*-Si. На микрокатодных участках происходит восстановление водорода. На микроанодных участках поверхности кремниевой пластины протекает анодная реакция окисления Si, сопровождающаяся комплексообразованием и переводом атомов Si в раствор в виде устойчивых комплексных анионов. В растворах, содержащих достаточное количество HF, таким анионом будет SiF₆²⁻. Процесс травления описывается суммарным уравнением:



Устойчивый комплексный анион SiF₆²⁻ в дальнейшем реагирует с ионами водорода с образованием гексафторокремниевой кислоты [3,4]:



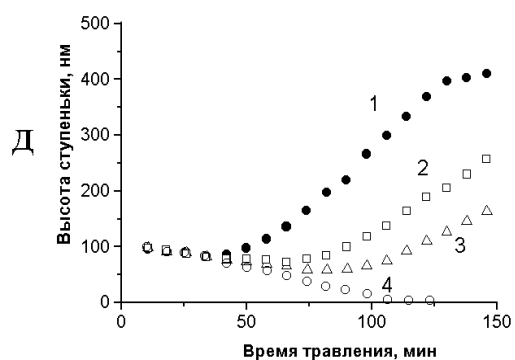
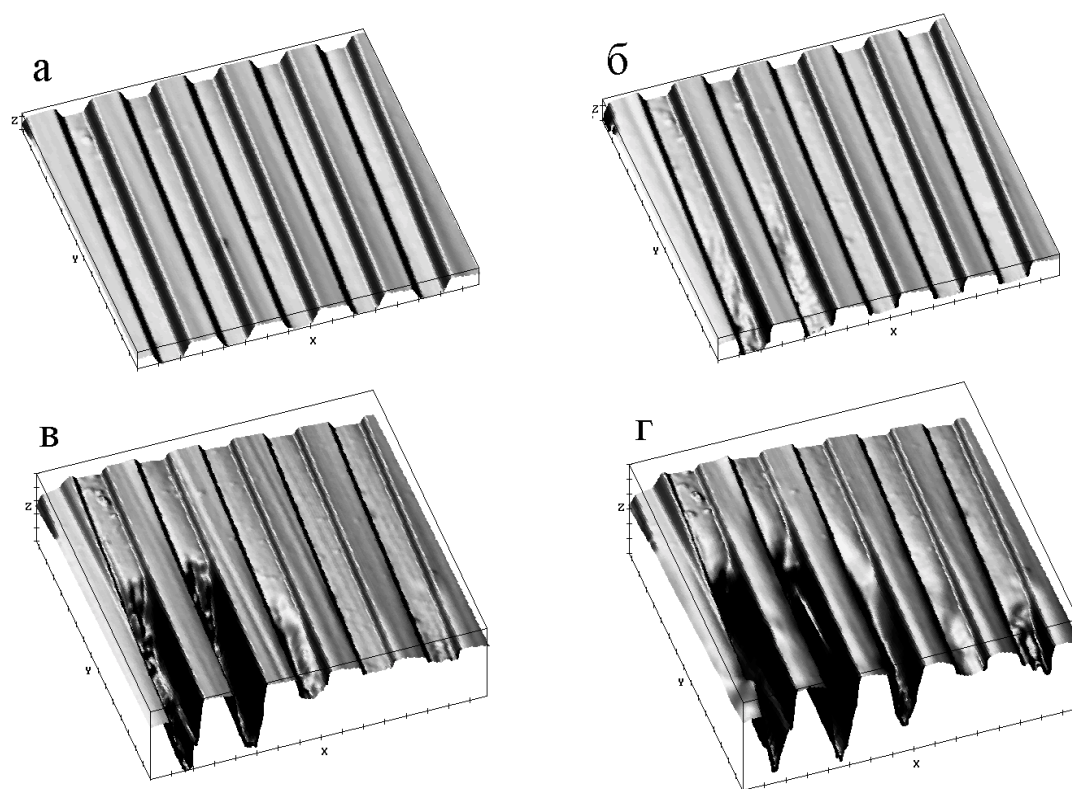


Рис.2. АСМ-изображения одного и того же участка поверхности образца, полученные *in situ* последовательно на 5(а), 30(б), 50(в) и 80 (г) минутах от начала процесса травления в 0.25% водном растворе HF; масштаб изображений X, Y : 1 мкм, Z : 100 нм; Д - кинетика изменения глубины формирующихся канавок (относительно SiO₂) под действием света различной интенсивности (1-3) и без воздействия света (4).

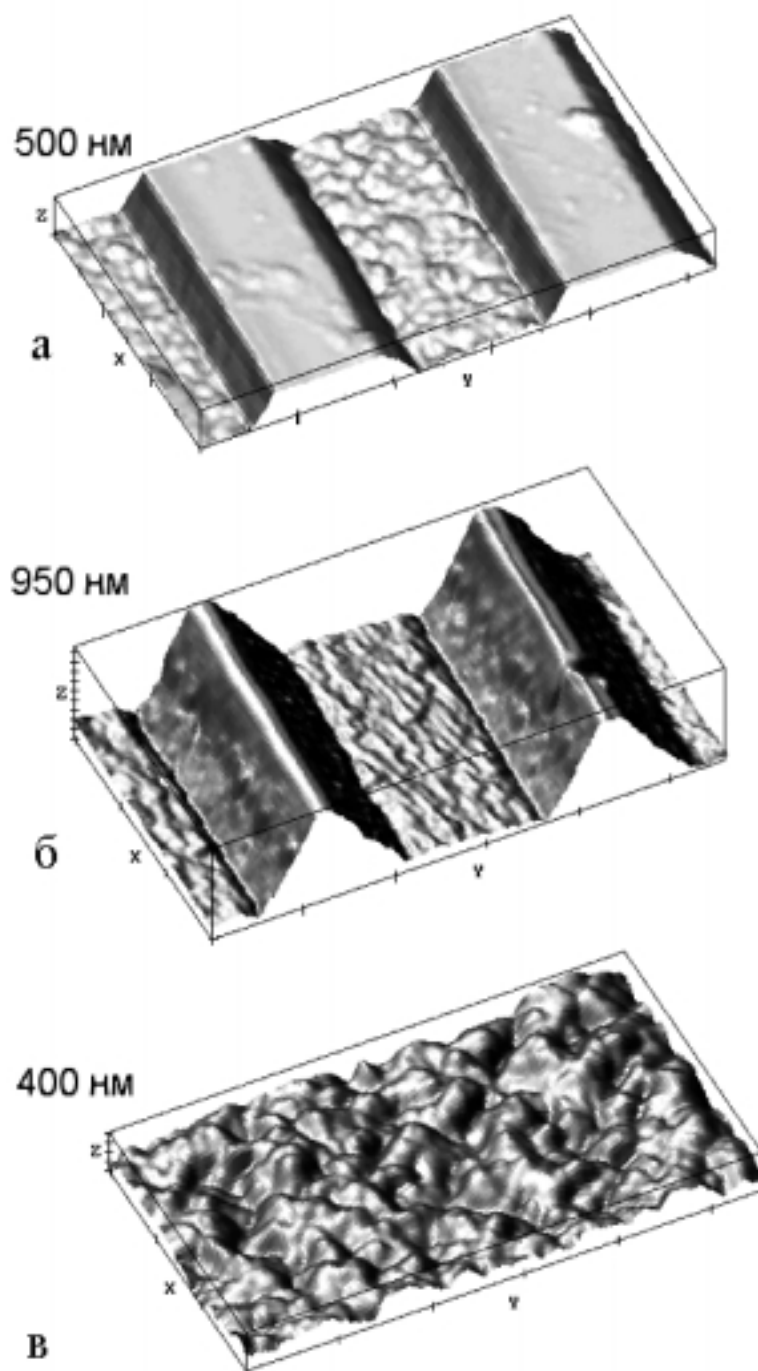


Рис.3. АСМ-изображения, отображающие конечную стадию фототравления структуры $\text{SiO}_2\text{-Si}$ в 0.5% водном растворе HF после травления в течение 40 (а), 80 (б) и 120 (в) минут. Масштаб изображений X, Y : 1 мкм.

Анодная реакция сопровождается разрывом ковалентных связей поверхностных атомов. Основными участниками этого процесса являются дырки (e^+), появившиеся при освещении, то есть свет стимулирует травление Si путем увеличения количества дырок. Элементарный акт этого процесса можно упрощенно описать следующим образом: под действием света у атома Si, расположенного на поверхности, с каждой из двух орбиталей, связывающих его с атомами кристаллической решетки, уходит по электрону (то есть образуются дырки). В результате ковалентные связи поверхностного атома Si с другими атомами кремния подложки заметно ослабляются и он переходит в раствор электролита, как бы унося с собой две дырки. Образовавшиеся лишние два электрона из зоны проводимости также уходят в раствор, где они взаимодействуют с ионами водорода, приводя к его восстановлению.

До сих пор микроскопические исследования подобных явлений можно было проводить лишь в режиме *ex situ*, то есть, когда на время измерений образец извлекался из раствора. Представленные выше результаты впервые демонстрируют, что с помощью АСМ можно исследовать процессы фототравления на границе жидкость-твердое тело *in situ*, в реальном масштабе времени.

Исследования поддержаны РФФИ (грант 98-03-32753), Министерством науки и технологий РФ (Программа “Перспективные технологии и устройства микро- и наноэлектроники”, грант 02.04.3.1.40.Ў.22).

Список литературы

1. А. А. Бухараев, А. А. Бухараева, Н. И. Нургазизов. Материалы Всероссийского совещания "Зондовая микроскопия 98", 2-5 марта Нижний Новгород стр. 132-137.
2. А. А. Бухараев, А. А. Бухараева, Н. И. Нургазизов, Д. В. Овчинников. Письма в ЖТФ, 1998, т.24, N 21, с.81-86.
3. Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. Фотоэлектрохимия полупроводников. М., Наука, 1983, 311с.
4. Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, О. М. Сресели, И. Д. Ярошецкий. ФТП, 1993, Т.27, N 11/12, с.1961.