

УДК 621.315.592.2:546.28:548.55

А.В.Юхневич, Л.Е.Шуваев,  
С.В.Артемова, А.А.Вечер

## Кристаллографические особенности химического выявления дефектов в монокристаллах кремния

Химический метод обнаружения дефектов структуры монокристаллов кремния, основанный на избирательном растворении поверхности, имеет ряд преимуществ и широко распространен. Однако выявляемость дефектов определенных сортов зависит от множества факторов, среди которых одним из важнейших является кристаллографическая ориентация поверхности [1]. Например, известно большое отличие в характере растворения поверхностей (001) и (111) в растворах с хромовой кислотой. Для выявления дислокаций и других дефектов именно на этих поверхностях рекомендован ряд определенных составов [2-7], которые показаны на рис.1. Причем трудности выявления дефектов на поверхностях (001) полностью не преодолены до настоящего времени. Выявление дефектов на других поверхностях изучено недостаточно.

Цель данной работы - экспериментальное исследование особенностей выявления дислокаций на плоскостях кремния с различной кристаллографической ориентацией в растворах  $\text{HF}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}$  в широком диапазоне относительных концентраций (см. рис.1). Частично изучалось также выявление других дефектов в травителе  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ . Такие данные позволяют выбрать состав для выявления дефектов на определенных поверхностях, оценить надежность работы травителя; они необходимы для выяснения природы элементарных физико-хими-

ческих процессов, происходящих на поверхности кремния при растворении.

Исследовался монокристаллический кремний n- и p-типов с удельным сопротивлением  $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и выше, концентрацией дислокаций порядка  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Основная часть опытов проведена на образцах сферической формы диаметром 6-8 мм, что позволяло получить сведения об отличиях в характере выявления дефектов на плоскостях всех возможных ориентаций в одних экспериментальных условиях. Для некоторых кристаллографических направлений опыты повторялись на плоских образцах соответствующих ориентаций. Результаты таких опытов, как правило, совпадали. Поверхность образцов механически и химически полировалась. Селективное травление осуществлялось при комнатной температуре в химико-динамическом режиме (в наклоненном вращающемся фторопластовом сосуде) с количеством раствора, обеспечивающим расходование не более 1% исходных веществ за время опыта. Морфология поверхностей изучалась с помощью оптического микроскопа, оборудованного пятиосным столиком Федорова для гониометрических исследований образцов. Выявляемость дефектов на различных участках сферического образца определялась путем подсчета ямок травления в квадратах  $250 \times 250 \text{ мкм}^2$  на поверхности с последующим усреднением чисел по эквивалентным кристаллографическим ориентациям.

Результаты сводятся к следующему. В хромовых травителях всех составов, находящихся в пределах диаграммы рис.1, дислокации надежно обнаруживаются в виде ямок травления на поверхности (111) (рис.2), а также на поверхностях, симметрично отклоненных от данной ориентации на углы, находящиеся в пределах некоторой сложной конической поверхности. Это множество углов (плоскостей) определяет "зону выявляемости" дислокаций. Участки гномонических проекций таких зон показаны на рис.4 и 5. Каждому сос-

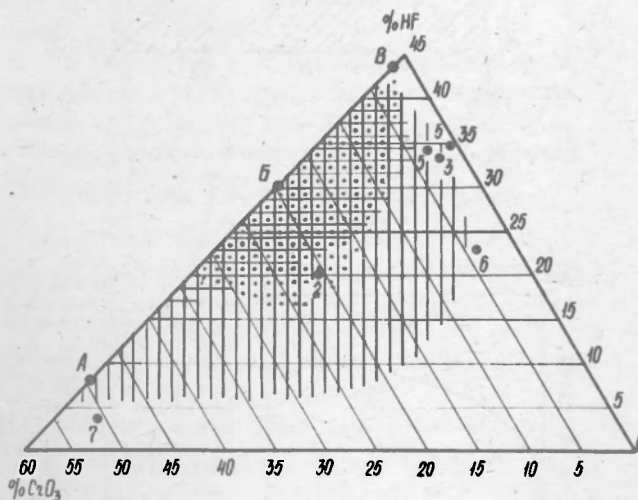


Рис.1. Исследованная часть диаграммы составов системы  $\text{HF}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}$ , вес.%. Цифры соответствуют порядковому номеру публикации, которой предложен данный состав: |||| - область составов, в которых скорость растворения поверхностей (001) больше  $1 \text{ мкм/мин}$ ; ||||| - область составов, в которых скорость растворения поверхностей (001) больше  $5 \text{ мкм/мин}$ ; □ - область составов, в которых поверхность (001) огрубляется



Рис.2. Микрофотография поверхности сферического образца в области (III) HF:CrO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 30,3:19,7:50 вес.% (состав Б на рис.1), 15 мин

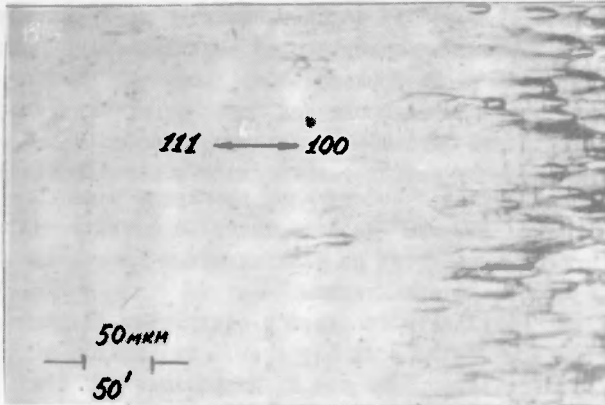


Рис.3. Микрофотография поверхности того же образца, что и на рис.2, в области перехода от гладкой поверхности к оgrabленной. Дислокации не выявляются. Обращает внимание резкость границы, ширина которой порядка 1°

ву хромового гравителя соответствует определенная форма таких зон, которая закономерно деформируется при изменении состава. Например, при больших концентрациях окислителя зона выявляемости на сферической проекции имеет симметричную треугольную форму с центром (III), вершинами, направленными к полюсам типа (OII), и шириной границы порядка 5° (см. рис.4). При больших концентрациях окислителя зона выявляемости на сферической проекции имеет симметричную треугольную форму с центром (III), вершинами, направленными к полюсам типа (OII), и шириной границы порядка 5° (см. рис.4). При уменьшении концентрации окислителя зоны выявляемости расширяются, контактируя в точках (OII) и сливаются с соседними зонами (см. рис.5). Дополнительно к зонам выявляемости "зоны не выявляемости" дислокаций, стягиваются при этом в области, центрированные вокруг полюсов (OOI).

На рис.6 показано, как расширяется зона выявляемости дислокаций при уменьшении концент-

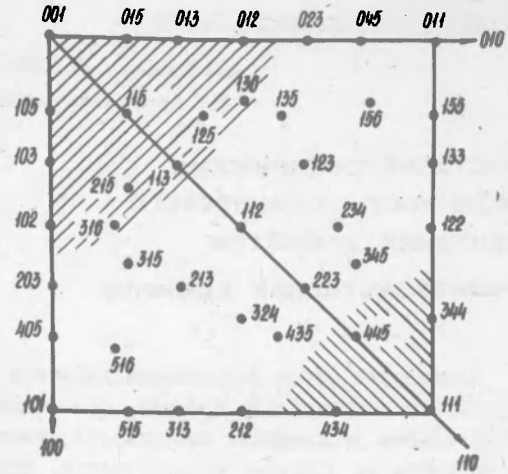


Рис.4. Часть гномоической проекции кристалла кремния с центром (OOI). Указаны индексы Миллера некоторых плоскостей. Штриховкой отмечены области, включающие плоскости, на которых развивается характерный микрорельеф в растворе HF:CrO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 8,4:49,3:42,3 вес.% (состав А на рис.1): \\\\ - зона выявляемости дислокаций - полное выявление дефектов на гладком фоне в виде ямок травления (см. рис.2); \\\ - сложный рельеф, детали которого не связаны с наличием дислокаций в материале (см., например, правую часть рис.3); остальное - гладкие поверхности, дислокации не выявляются (см., например, левую часть рис.3)

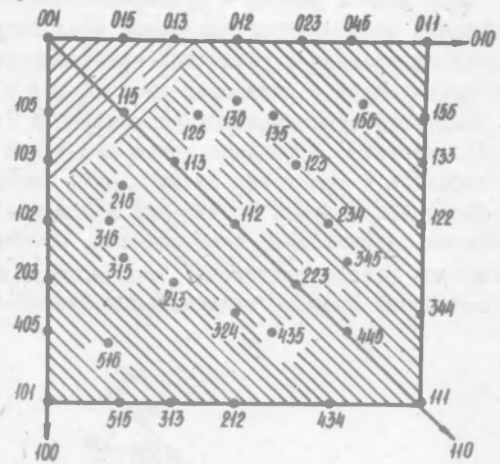


Рис.5. То же, что на рис.4, для кремния, обработанного в растворе HF:CrO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 44:1,4:54,6 вес.% (состав В на рис.1)

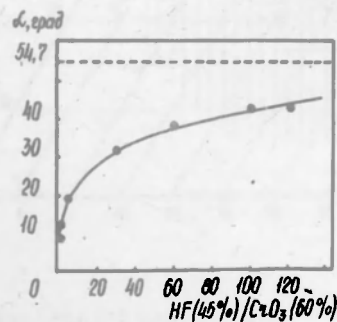


Рис.6. Зависимость размеров зоны выявляемости дислокаций от состава травителя на линии А - В диаграммы рис.1. α - угол между центром (III) и границей зоны в направлении полюса (OOI) (на рис.4 и 5 - ширина правых нижних заштрихованных областей гномограмм)

рации окислителя на одной из линий диаграммы составов. Отметим, что в травителях 2, 6, 7 дислокации не обнаруживаются на поверхности (001) и малые, возможно, нулевые зоны не выявляемости следует ожидать для составов в верхней части диаграммы рис.1, которые в настоящее время подробно исследуются.

В отличие от хромовых азотнокислых травителей в широком диапазоне концентраций компонентов с малым содержанием окислителя выявляют дислокации изотропно - независимо от ориентации поверхности кремния. Недостатки этих составов связаны как с малой скоростью травления, так и с формированием неудовлетворительного микро - рельефа, характер которого, в свою очередь, зависит от кристаллографической ориентации поверхности.

В хромовых травителях зоны формирования огрубленного микро рельефа не для всех составов совпадают с зонами не выявляемости дислокаций. Возможны различные варианты их относительного расположения. Например, зоны огрубления и не выявляемости не контактируют (см. рис.3,4) или перекрываются, определяя одна другую (см. рис.5). На рис.1 отмечена область составов, для которых характерно огрубление поверхности (001), и показана связь процесса огрубления с величиной скорости растворения материала.

Предварительные исследования показали, что эффективность химического выявления дефектов структуры кристаллов кремния, отличных от дислокаций, также зависит от ориентации поверхности и, следовательно, может быть охарактеризована соответствующими зонами выявляемости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Holmes P.J. The orientation dependence of etching effects on germanium crystals. - Acta Metallurgica, 1959, v.7, N 4, p.283-290.
2. Sirtl E., Adler A. Chromsaure-Fluossäure als spezifisches System zur Atzgrubenentwicklung auf Silizium. - Z.Metallkunde, 1961, Bd.52, N 8, S.529-531.
3. Определение оптимального состава травителя для выявления дислокаций в монокристаллах кремния на плоскости типа (100)/ Л.В.Лайнер, И.Н.Воронов, Е.А.Носова, А.И.Ратнер. - Научные труды Гиредмета, 1975, т.65, с.38-44.
4. Secco d'Aragona F. Dislocation etch for (100) planes in silicon. - J.Electrochemical Society, 1972, v.119, N 7, p.948-951.
5. Schimmel D.G. Defect etch for <100> silicon evaluation. - J.Electrochemical Society, 1979, v.126, N 3, p.479-483.
6. Borle W.N., Bagai R.K. Dislocation etch pits on various crystal planes of sili-

con. - J. Crystal Growth, 1976, v.36, N 2, p.259-262.

7. Seiter H. Integrational etching methods. Proc. Electrochemical Society, 1977, 77-2 (Semiconductor Silicon), p.187-195.

Сообщение поступило 11 октября 1982 года.