

УДК 539.26:621.382

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ ПОРОМЕТРИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

© 2003 г. И. А. Леонов, К. П. Могильников, О. П. Пчеляков

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 01.11.200 г.

Настоящая работа посвящена исследованию методами эллипсометрической порометрии механических свойств и структуры пористого оксида кремния, а также пористого кремния и структур, полученных методами МЛЭ на его основе. Наряду с определением общей пористости рассчитано распределение пор по размерам, а также исследованы адсорбционные и оптические свойства материала. Показана возможность использования порометрических измерений для контроля качества эпитаксиальных пленок на пористом кремнии и для оценки механических напряжений в пористом материале.

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные гетероэпитаксиальные композиции со скрытыми слоями пористого кремния (ПК) являются перспективными полупроводниковыми структурами. Это связано с возможностью их использования при выращивании многослойных гетероструктур методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в качестве демпфирующих подложек, изолирующих подслоев, а также для получения излучающих *p-n*-переходов.

Впервые использование подслоев пористого кремния, получаемых анодным травлением сильнолегированного Si, *p*-типа, в качестве “податливых” подложек при гетероэпитаксии было предложено в работе [1]. Предпосылками для выбора этого материала являются следующие экспериментальные факты. Во-первых, каркас ПК даже при потере 80%–90% массы сохраняет совершенную кристаллическую структуру, единую со структурой исходной подложки. Во-вторых, жесткость этого каркаса резко уменьшается с ростом пористости. Так, например, модуль Юнга при пористости 90% составляет сотые доли величины, характерной для монолитного кремния. Обладающий такими уникальными механическими свойствами и огромной удельной внутренней поверхностью пористый слой формируется в примыкающей к ростовой поверхности области подложки. Он может служить источником и стоком для точечных дефектов, как демпфер между выращенным на нем эпитаксиальным слоем и несущей частью подложки. Для реализации идеи “податливой” подложки в наибольшей мере подходит двухслойный мезаструктурированный ПК, который имеет низкую пористость приповерхностного слоя, не нарушающую процесса эпитаксии, достаточно высокую пористость внутреннего слоя и размеры мезаструктур, обеспечивающие механическую развязку с подложкой. Интересным выглядит использова-

ние ПК со скрытым оксидным слоем [1]. В этом случае одновременно решаются две важные в прикладном аспекте задачи: во-первых, создание гетероэпитаксиальных слоев на изоляторе по типу КНИ-структур, но обладающих более высоким структурным совершенством, и во-вторых, замена наиболее неустойчивой к тепловым воздействиям высокопористой части ПК устойчивой к высокотемпературным обработкам фазой диоксида кремния. Однако свойства структур с пористыми подслоями исследованы далеко неполностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод эллипсометрической порометрии уже применяется для исследования пористости оптически анизотропных пленок [2]. При этом возможны как многоугловые измерения, которые позволяют судить о соотношении материал–пустота в пленке, так и применение автоматического эллипсометра в комбинации с сорбционным методом (методом Кельвина).

Суть метода Кельвина состоит в следующем: давление насыщенного пара над вогнутым мениском жидкости, находящейся в капилляре либо поре, меньше, чем над ровной поверхностью. Таким образом, измеряя одновременно давление над образцом и количество адсорбата в нем в процессе адсорбции и десорбции, можно получить распределение пор по размерам [3].

Для определения общей пористости образца и распределения пор по размерам сорбционным методом сначала строится изотерма адсорбции. При этом вещество, на котором происходит адсорбция, называется адсорбентом, а вещество, которое адсорбируется, – адсорбатом. В качестве адсорбата обычно применяются сжиженные инертные газы,

жидкий азот или органические растворители (бензол, толуол и т.д.).

Численно соотношение между давлением насыщенного пара жидкости, находящейся в капилляре либо поре, и радиусом этой поры определяется на основе уравнения Кельвина [3]:

$$\ln(p/p_0) = -2V\gamma\cos\phi/(rRT),$$

где p – давления пара адсорбата, при котором происходит заполнение поры радиусом r ; p_0 – равновесное давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре T ; V и γ – молярный объем и поверхностное напряжение адсорбата, соответственно; R – универсальная газовая постоянная; ϕ – краевой угол, образованный стенкой поры и вогнутым мениском жидкости. Обычно ϕ принимают равным нулю, что связано с трудностью его измерения и незначительным вкладом при вычислениях (при ϕ меньше 20° погрешность не превышает нескольких процентов).

Измерение же на адсорбционной и десорбционной ветвях изотермы позволяют получить значение внутренних и внешних радиусов, что особенно важно в случае бутылкообразных пор. Заполнение подобных пор происходит при давлениях, соответствующих радиусу более широкой внутренней части, а освобождение от адсорбата – при давлениях, соответствующем радиусу более узкого “горла” поры.

Делается допущение, что во время адсорбции сначала образуется пленка адсорбата толщиной в одну молекулу на стенках пор. По мере повышения давления толщина этой пленки растет, и когда давление паров адсорбата достигает величины, соответствующей заполнению поры данного радиуса, происходит капиллярная конденсация, то есть мгновенное заполнение поры адсорбатом. Аналогично считается, что во время десорбции

после испарения основной части адсорбата из поры на ее стенках остается пленка адсорбата. При этом допускается, что пленка на стенках пор обрывается свойствами жидкости, то есть не рассматриваются микропоры, в которых жидкая фаза отсутствует и мениск не образуется. Это допущение связано с тем, что исследуемые образцы обладают мезопорами с преобладающими радиусами в диапазоне 3–15 нм. Кроме того, все поры считаются открытыми и цилиндрическими.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые пленки оксида кремния были получены из жидкой фазы одного из производных силана. Слои пористого кремния изготавливали методом анодного травления пластины кремния p^+ -типа с ориентацией поверхности (100). Исследование пористости высокопористого оксида кремния и пористого кремния проводилось эллипсометрическим методом. На всех образцах перед проведением экспериментов проводили измерения общей пористости (соотношения материал–пустота), для чего использовался ручной эллипсометр ЛЭФ-3 с возможностью изменения угла падения луча в процессе измерений.

Для сорбционных измерений была сконструирована вакуумная камера с натекателем и датчиком давления. При этом использовался такой держатель образца, который позволял производить его юстировку в горизонтальной плоскости. Камера снабжена прозрачными окнами, что позволяло направлять луч лазера эллипсометра на образец (рис. 1). В эксперименте применялся автоматический эллипсометр типа ЛЭФ-7, управляемый компьютером IBM PC286. В качестве адсорбатов служили толуол, гептан и тетрахлорид углерода. Использование разных адсорбатов было необхо-

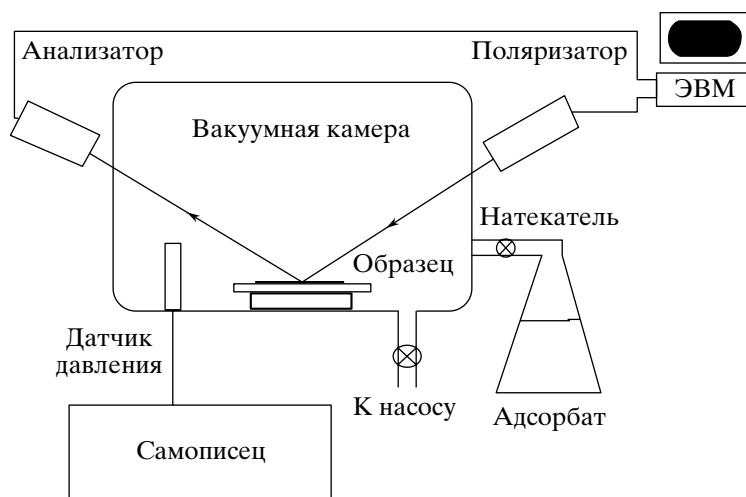


Рис. 1. Схема порометрической установки.

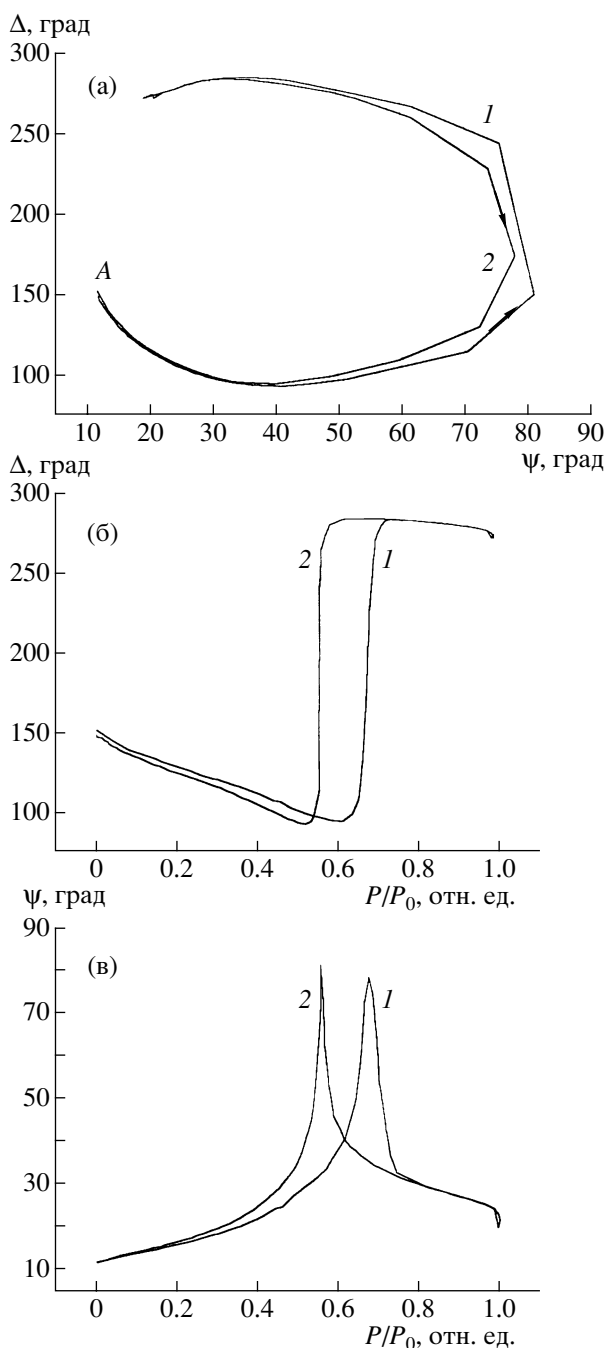


Рис. 2. Графики изменения эллипсометрических углов (а!); зависимость угла Ψ от давления (б); зависимость угла Δ от давления при адсорбции (1) и десорбции (2) толуола на пористом оксиде кремния (в). Точка А соответствует чистой поверхности до начала адсорбции.

димом для проверки применимости данного метода, так как перечисленные адсорбаты имеют разный размер и форму молекул и разное давление насыщенного пара.

Отработка методики проводилась на высокопористых пленках оксида кремния. В процессе изме-

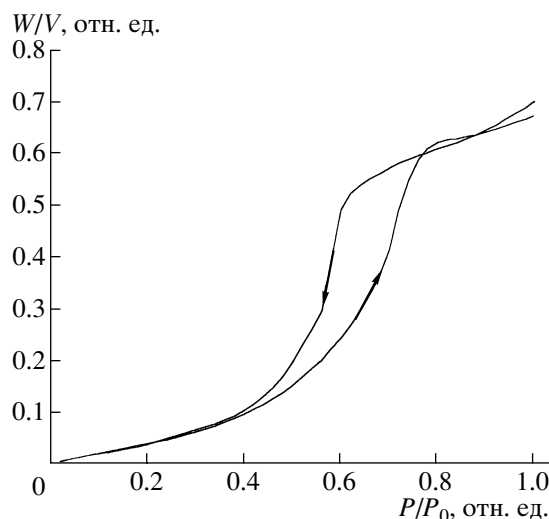


Рис. 3. Изотерма адсорбции толуола, рассчитанная по данным рис. 2.

рения по мере заполнения пор адсорбатом изменялась толщина пленки и показатель преломления, что вызывало изменение эллипсометрических углов Ψ и Δ (рис. 2). Зависимость углов Ψ и Δ от давления записывалась в файл, после чего решалась обратная задача эллипсометрии и строилась зависимость поляризуемости от давления (рис. 3). В случае пористого оксида кремния поляризуемость рассчитывалась по формуле Лоренц–Лоренца, которая имеет следующий вид [4]:

$$P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2),$$

где *n* – коэффициент преломления пленки.

Далее зависимость **P(p)** рассматривалась как изотерма, по которой определялось распределение пор по размерам. Для расчета распределения пор была создана программа, алгоритм которой состоит из следующих шагов:

1) пересчет файла с экспериментальными данными таким образом, чтобы получить зависимость объема адсорбата от давления с шагом по давлению 0.02(*p/p₀*);

2) вычисление толщины адсорбированной пленки по уравнению Хелси [3]:

$$t = -\sigma(0.2 \ln(p/p_0))^{-1/3},$$

где σ – толщина монослоя адсорбата;

3) вычисление радиуса ядра (ядро, свободный объем внутри поры, когда она уже освободилась от адсорбата, но на стенках еще осталась пленка; объем ядра есть объем поры минус объем пленки на стенках этой поры) по уравнению Кельвина:

$$r_K = -2V\gamma/(RT \ln(p/p_0));$$

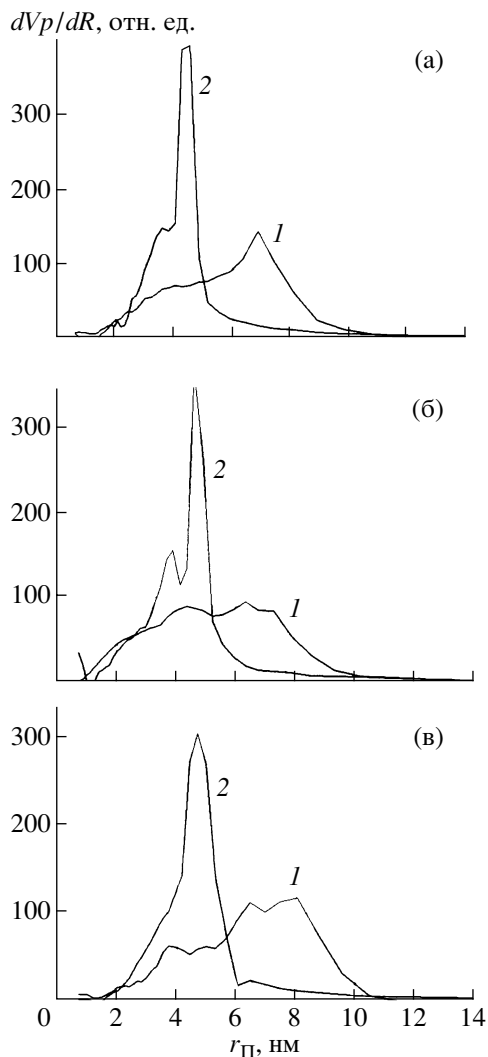


Рис. 4. Распределение пор по размерам, полученное по данным адсорбции (1) и десорбции (2) тетрафторида углерода (а); гептана (б); толуола (в) на пористом оксиде кремния.

4) вычисление радиуса поры по формуле:

$$r_{\Pi} = r_K + t;$$

5) вычисление суммарного объема кор текущего радиуса по формуле:

$$V_i^K = W_i - \sum_{j=1}^{i-1} W_j - \sum_{j=1}^{i-1} S_j(t_{i-1} - t_j),$$

где W_i – объем адсорбата, ушедшего из образца на i -ом этапе (экспериментальное значение), S_i – суммарная площадь поверхности пор радиуса r_j , t_i – толщина пленки адсорбата на i -ом этапе (вычислена на шаге 2). Таким образом учитывается объем адсорбата, уходящий из уже освободившихся пор

за счет уменьшения толщины пленки (на первом шаге $V_1^K = W_1$);

6) вычисление суммарного объема пор текущего радиуса по формуле:

$$V_i^{\Pi} = V_i^K + 2V_i^K t_i / r_{\Pi i},$$

т.е. к объему пор прибавляется объем пленки, оставшейся на стенках пор данного радиуса;

7) вычисление суммарной площади поверхности пор текущего радиуса по формуле:

$$S_i = 2V_i^{\Pi} / r_{\Pi i};$$

8) вычисление суммарной протяженности пор текущего радиуса по формуле:

$$l_i = V_i^{\Pi} / (\pi r_{\Pi i}^2).$$

Выполнение шагов 2–8 повторялось для каждого значения относительного давления. Максимальное давление на первом шаге принималось равным $0.9-0.98p/p_0$, что связано с использованием модели БЭТ [3], согласно которой при $p = p_0$ толщина адсорбированной пленки достигает бесконечности. На последних шагах, при давлениях порядка $0.1p/p_0$ и ниже, рассчитанные значения V^{Π} становились отрицательными, что свидетельствует о достижении границы применимости уравнения Кельвина и метода в целом. Описанный метод применялся для расчета распределения пор как по адсорбционной, так и по десорбционной ветвям изотермы (рис. 4).

Отработанные на высокопористом оксиде кремния вышеописанные методики использовались при исследовании пористого кремния. Для этого объекта применялось приближение эффективной среды Бруггемана [4]:

$$f_A(\epsilon_A - \epsilon) / (\epsilon_A + 2\epsilon) + (1 - f_A)(\epsilon_B - \epsilon) / (\epsilon_B + 2\epsilon) = 0,$$

где ϵ_A и ϵ_B – диэлектрические постоянные среды и материала пленки (кремния), соответственно; f_A – пористость; ϵ – диэлектрическая функция системы, вычисляемая из уравнения $\epsilon = N^2$, где N , в свою очередь, определяется в общем случае как $N = n + ik$, а n и k – полученные из эллипсометрических измерений показатели преломления и поглощения пленки, соответственно.

Был исследован ряд одно- и двухслойных пленок пористого кремния различной степени пористости. Образец со степенью пористости $\sim 50\%$ многократно подвергался окислению с последующим удалением оксида селективным травлением. После завершения каждого цикла окисления и травления производились эллипсометрические измерения (рис. 5). Целью этого эксперимента было исследование зависимости общей пористости, размеров пор и оптических свойств от соотношения пористый кремний–пористый оксид кремния.

Кроме того, методами эллипсометрической порометрии и комбинационного рассеяния света (КРС) был исследован образец пористого кремния с нанесенным эпитаксиальным капсулирующим слоем кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид всех полученных эллипсометрических кривых свидетельствует об изменении показателя преломления пленок в процессе адсорбции (десорбции). На конечном этапе адсорбции (при давлениях, близких к p_0) для отдельных образцов пористого оксида наблюдался разброс значений Ψ и Δ . Причиной такого разброса может быть начало конденсации молекул адсорбата, которые оседают на образце неким произвольным образом, а не по “двумерно-слоевому” механизму, что может приводить к немонотонным изменениям толщины адсорбированной пленки на отдельных участках поверхности образца (рис. 2).

Расчеты по результатам исследований высокопористого оксида кремния (рис. 4) подтверждают предположение о том, что использование различных адсорбатов при измерениях почти не влияет на результаты расчетов распределения пор по размерам и общей пористости. Таким образом, показана возможность применения толуола, тетрахлорида углерода и гептана в качестве адсорбатов для порометрических измерений. Различие радиусов пор, рассчитанных по адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы, говорит о наличии внутреннего широкого “ядра” и узкого внешнего “горла” поры, т.е. поры имеют бутылкообразную форму.

Во время исследований пористого оксида кремния было отмечено несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей на номограмме (рис. 2), что говорит о различной толщине пленки во время адсорбции и десорбции. Это явление может быть интерпретировано как деформация (сжатие) каркаса пленки по нормали к подложке капиллярными силами, которые не равны друг другу при адсорбции и десорбции. Следует отме-

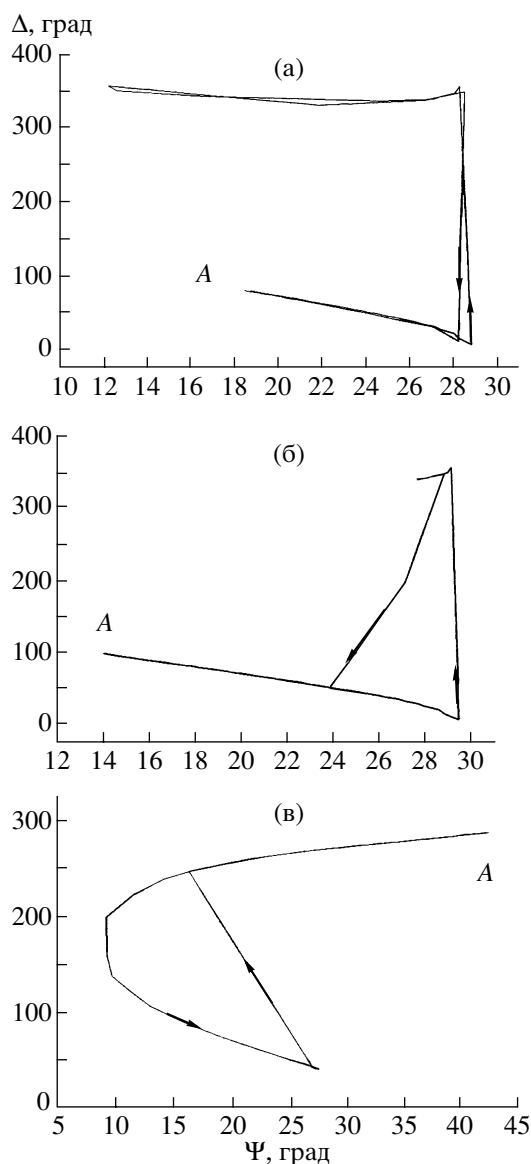


Рис. 5. Изменение эллипсометрических углов Ψ и Δ в процессе адсорбции и десорбции для пленки пористого кремния до обработок (а); после окисления (б) после окисления и травления (в). Точка А соответствует чистой поверхности до начала адсорбции.

Эволюция свойств пленок пористого кремния в процессе обработки

Образец	Пористость по многоугловым измерениям в приближении Бруггемана (Лоренц–Лоренца)	Пористость по адсорбционным измерениям в приближении Бруггемана (Лоренц–Лоренца)	Преобладающий радиус пор по адсорбционным (десорбционным) измерениям	Интервал изменения показателя преломления в процессе адсорбции
ПК до обработок	51% (36%)	38% (37.7%)	7.5 нм (6 нм)	2.07–2.25
ПК после окисления	42%	(17.5%)	14.5 нм (7.5 нм)	2.01–2.21
ПК после окисления и травления	66% (50%)	62% (50.3%)	10 нм (6.3–9 нм)	1.76–2.19
Двухслойная пленка	–	–	15.3–23.6 нм (3.5–4.5 нм)	–

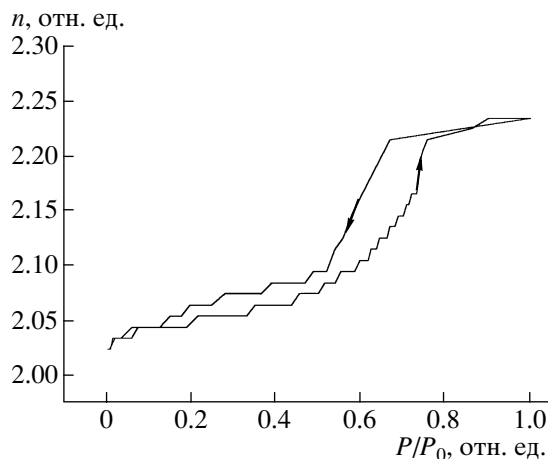


Рис. 6. Результат решения обратной задачи эллипсометрии для пленки пористого кремния, подвергшейся окислению и травлению.

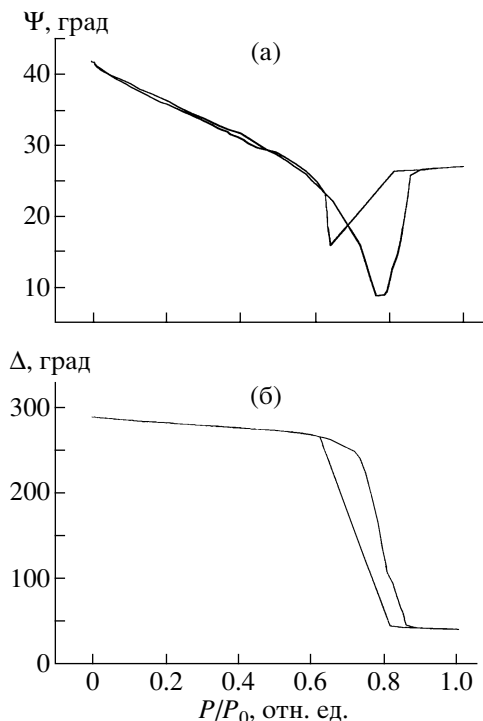


Рис. 7. Зависимость угла Ψ от давления (а) и угла Δ от давления (б) для пленки пористого кремния после окисления и травления.

тить, что наличие такой деформации давно предполагалось исследователями, однако только использование эллипсометрического метода порометрии дало возможность наблюдать это явление.

На рис. 5 представлены номограммы пленки пористого кремния на различных стадия его обработки путем окисления и травления. Эти зависимости использовались как исходные данные

для расчетов. Сначала решалась обратная задача эллипсометрии (рис. 6), а затем полученная зависимость показателя преломления пленки n от давления использовалась для расчета размеров пор методом Кельвина по описанному выше алгоритму. Результаты расчетов сведены в таблицу. Видна последовательная эволюция средних размеров пор и общей пористости системы ПК–пористый оксид в зависимости от соотношения в ней объемов пористого кремния и пористого оксида. Отличие результатов расчетов по сорбционным и многоугловым измерениям говорит о том, что не все поры заполняются в процессе адсорбции. Для сравнения в таблице приведены данные расчетов общей пористости образца по формулам Бруггемана и Лоренц–Лоренца. Видно, что использование этих двух приближений влияет на результаты расчетов. Максимальное расхождение результатов расчетов наблюдается при показателях преломления в диапазоне 2–2.7. Различие рассчитанных значений адсорбционных и десорбционных радиусов пор, так же, как и в случае пористого оксида кремния, говорит о бутылкообразной форме пор.

Изменения эллипсометрических углов Ψ и Δ в зависимости от давления показаны на рис. 7. Эти графики могут быть использованы для оценочного расчета распределения пор по размерам и их преобладающего радиуса.

Двухслойная пленка пористого кремния, содержащая слои различной степени пористости, также была исследована. Поскольку для системы, содержащей два и более слоев, эллипсометрия с фиксированной длиной волны не может дать точного решения, здесь можно получить только оценочные значения преобладающих радиусов пор. Результаты расчетов для этой пленки также представлены в таблице.

В результате измерений образца пористого кремния с нанесенным эпитаксиальным капсулирующим слоем кремния была отмечена адсорбция незначительного объема адсорбата, происходящая при относительных давлениях порядка 0.98–0.99 (толуол), что соответствует радиусу пор 200–500 нм. Подобную картину можно интерпретировать как отсутствие проколов в пленке и наличие развитого рельефа поверхности с характерным размером “холмов” и “впадин” порядка 200–500 нм. На спектре КРС пик от пленки соответствовал пику от объемного кремния, что говорит об отсутствии существенных внутренних напряжений в эпитаксиальной пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе нами продемонстрированы возможности применения метода лазерной эллипсометрической порометрии для определения следующих характеристик слоев

пористого кремния: распределения пор по размерам; характерной формы пор; сплошности эпитаксиальных пленок в системах кремний на пористом кремнии; параметров рельефа (средних размеров неоднородностей) поверхности образцов.

Показано, что механические напряжения в пористой пленке оксида кремния изменяются в процессе адсорбции. Количественные оценки их величины могут быть проведены при построении корректной модели структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутаковский А.К., Романов С.И., Пчеляков О.П. и др. // Изв. АН, Сер. физ. 1999. Т. 63. № 2. С. 255.
2. Baklanov M.R., Mogilnikov K.P., Polovinkin V.G., Dultsev F.N. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V. 18. № 3. P. 1385.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
4. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.

Ellipsometric Porosimetry of Thin Porous Films and Heterosystems, Containing an Underlayer of Porous Silicon

I. A. Leonov, K. P. Mogilnikov, O. P. Pchelyakov

The aim of this paper is investigation of mechanical and structure properties of porous silicon and MBE-obtained structures on its basis by ellipsometric porosity measuring methods. General porosity as well as pore size distribution was calculated and optical and adsorption properties were analyzed. The possibility of application of the ellipsometric porosity measuring method quality control of epitaxial films on porous silicon was considered. The possibility of mechanical stress evaluation in porous silicon during adsorption was shown.