

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 548.4

Памяти Я. С. Уманского

ПРИЧИНА УШИРЕНИЯ БРЭГГОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ, СНЯТЫХ ОТ ШЛИФОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПЛАСТИН МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© В. Ф. Павлов¹*Статья поступила 9 сентября 2014 г.*

Рассмотрена причина уширения брегговских дифракционных пиков (БП) и изменения их интегральной ширины с изменением угла дифракции при дифрактометрической съемке дефектных слоев (ДСП), образующихся на поверхности пластин при резке монокристаллических слитков кремния и последующей шлифовке. Для расчетов интегральной ширины БП использована упрощенная модель ДСП, представляющая собой многослойную структуру, каждый слой которой состоит из хаотически линейно смещенных монокристаллических блоков. Предложена формула, объединяющая параметры ДСП с интегральной шириной БП и шириной области полного отражения. БП получены от шлифованных абразивами КЗМ-50 и ЭБМ-10 поверхностей пластин монокристаллического кремния ориентации (111), (110), (100) в отражениях (111), (220), (400), (333), (440) $\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{MoK}\alpha_1$ -излучений на двухкристальном гониометре в схеме (n , $-n$). Анализ БП показал, что предложенная формула применима к ДСП, образованным при шлифовке поверхностей крупнозернистым абразивом КЗМ-50 (средний размер зерна — 50 мкм). Ее справедливость для «толстых» ДСП свидетельствует о формировании БП как суммы дифракционных пиков от ограниченного числа слоев, состоящих из недеформированных монокристаллических блоков, когерентно не связанных между собой. Для «тонких» ДСП, образующихся при обработке поверхности абразивом ЭБМ-10 (средний размер зерна — 10 мкм), формула не применима, что объясняется возрастающим по мере роста угла дифракции вкладом в дифракционный пик отражения от монокристаллической матрицы кремниевой подложки.

Ключевые слова: полупроводниковый кремний; шлифовка; брегговский дифракционный пик; интегральная ширина; дефектный слой; толщина блока.

На начальных стадиях подготовки подложек кремния — резки слитков на пластины и их шлифовки — со стороны обрабатываемой поверхности образуются дефектные слои [1]. Присутствие таких слоев легко обнаруживается по уширению брегговских дифракционных пиков (БП), снятых со шлифованных поверхностей [2]. Уширение БП связывают с эффектом размерности блоков, образующихся при механической обработке, их деформацией и взаимной дезориентацией. Однако при наличии первых двух упомянутых выше структурных дефектов следовало бы ожидать увеличение ширины БП с возрастанием угла дифракции (θ_0), чего в действительности не наблюдают. Наоборот, с ростом угла θ_0 БП сужаются. Выяснению причины этого явления посвящена данная работа.

Объекты исследования: две серии шлифованных пластин монокристаллического кремния марки КДБ-10, имеющие кристаллографическую ориентацию по плоскостям (111), (110), (100), углы отклонения которых от геометрических плоскостей пластин не превышали 15 угловых минут. В одной серии поверхности шлифовали несвязанным абразивом марки КЗМ-50 (средний размер зерна — 50 мкм), в другой серии — абразивом марки ЭБМ-10 (средний размер зерна — 10 мкм). Одностороннюю шлифовку пластин проводили водной суспензией абразива, содержащей равные по объему компоненты: $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{абр}} = 1:1$. Давление при шлифовании составляло 0,3 МПа, скорость движения пластины — 3 м/с, время шлифовки — 1 мин. Толщина пластин после шлифовки находилась в пределах 2,5 – 3 мм.

¹ ОАО «Гиредмет», Москва, Россия.

БП от шлифованных поверхностей получали на двухкристальном дифрактометре Rigaku (cat No. 1518B1) на углах θ_0 , соответствующих отражениям (111), (220), (400), (333), (440) $\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{MoK}\alpha_1$ -излучений. Источниками рентгеновского излучения служили сменные аноды установки RU-200 того же производителя. Для съемки БП использовали схему $(n, -n)$. Кристаллом-коллиматором выступали совершенные химически полированные монокристаллические пластины кремния. Режим съемки для всех отражений не меняли: напряжение на рентгеновской трубке $U = 30$ кВ, ток трубки $I = 30$ мА, угловая скорость сканирования кремниевой пластины $\omega = 0,4$ угл. с/с. Угловая область сканирования образца относительно БП составляла $\pm 0,5^\circ$ для отражений (111) и (220) и $\pm 0,2^\circ$ для отражений (400), (333), (440), что обеспечивало выход «хвостов» БП на интенсивность, близкую к фоновой.

При обработке экспериментальных данных БП обычно представляют либо его полушириной ($B_{h/2}$), т.е. угловой шириной БП на половине высоты его максимума, либо интегральной шириной [3]

$$B_h = E_h \omega / I_{\max}, \quad (1)$$

где E_h — общая энергия отражения (hkl) (величинам, характеризующим отражения (hkl), присвоен индекс h), полученная при записи дифрактограммы БП, имп.; I_{\max} — максимум БП, имп./с.

Для определения количественных характеристик структуры дефектного слоя поверхности (ДСП), когда для оценки данных эксперимента необходимо привлекать математические расчеты, используют величину B_h .

Представленные в табл. 1 величины B_h получены из формулы (1), в которой значения E_h и I_{\max} взяты из записанных дифрактограмм БП. Корректность использования формулы определяется незначительно-

стью вклада фона в общую энергию отражения (около 0,01 от E_h). Погрешность определения B_h не превышала 7 % от измеренной величины.

Величина B_h связана с параметрами дефектного слоя, зависящими от выбранной модели ДСП. По модели двухслойной структуры ДСП [4] верхний слой по отношению к рентгеновскому пучку ведет себя как аморфный поглощающий (не дифрагирующий), нижний — идеально мозаичная структура, состоящая из совершенных блоков. На основании этой модели было предложено уравнение для отражающей способности ДСП, состоящее из суммы двух слагаемых [4]: первое учитывает влияние «аморфного» слоя, второе — влияние идеально мозаичной структуры. Но второе слагаемое выражает чисто эмпирический подход в описании механизма поглощения рентгеновского пучка вторым слоем, что не соответствует механизму поглощения пучка идеально мозаичной структурой.

Для пластин, обработанных абразивом КЗМ-50, анализ величин n_{0h} (см. табл. 1), представленных отношением B_h (с точностью множителя $1/\pi$) к расчетным значениям угловой области полного отражения рентгеновского пучка b_h БП [7] для структурно совершенного кристаллита, облегчает выбор модели структуры ДСП и механизма формирования БП. Действительно, для всех отражений (hkl) n_{0h} меняется незначительно: для отражений в $\text{CuK}\alpha_1$ $n_{0h} = 18 \pm 1$, для отражений в $\text{MoK}\alpha_1$ $n_{0h} = 20 \pm 2$. В результате складывается представление, что БП формируется из суммы последовательных отражений, каждое из которых образуется как отражение от слоя линейно смещенных (без угловых смещений) структурно совершенных блоков. Тогда толщина одного слоя определяется усредненной толщиной h_0 кристаллических блоков, а общую толщину ДСП (H_h) в первом приближении можно выразить произведением n_{0h} на h_0 , где n_{0h} — количество слоев совершенных блоков, дифракция рентгеновского пучка от которых формирует БП.

Таблица 1. Результаты измерений интегральной ширины (B_h) дифракционных пиков отражений (hkl) и расчетов параметров (n_{0h} , K_h , n_h , n_{cp} , H_{cp}) дефектов слоев поверхностей монокристаллических пластин кремния, обработанных абразивами

Марка абразива	Излучение	Отражение (hkl)	$\theta_0, ^\circ$	b_h , угл. с	B_h , угл. с	n_{0h}	K_h	n_h	n_{cp}	H_{cp} , мкм
КЗМ-50	$\text{CuK}\alpha_1$	111	14,22	6,9	370	17,1	1,2	20,5	19,0	9,5
		220	23,65	5,3	300	18,0	1,14	20,5		
		400	34,57	3,6	190	16,8	1,08	18,1		
		333	47,48	2,1	125	18,9	0,96	18,1		
		440	53,36	2,8	160	18,2	0,99	18,0		
	$\text{MoK}\alpha_1$	111	6,49	3,1	180	18,5	1,2	22,2	21,7	10,9
		220	10,64	2,3	140	19,4	1,14	22,1		
		400	15,14	1,4	—	—	—	—		
		333	19,83	0,7	50	22,7	0,96	21,8		
		440	21,67	0,83	54	20,7	0,99	20,5		
ЭБМ-10	$\text{MoK}\alpha_1$	111	6,49	3,1	90	9,2				
		220	10,64	2,3	55	7,6				
		333	19,83	0,7	15	6,8				
		440	21,67	0,83	15	5,8				

Примечание. Расчеты проведены при условии, что толщина монокристаллических блоков (h_{0m}) составляет 0,5 мкм.

Для принятой модели ДСП числитель $E\omega$ уравнения (1) примет вид

$$E_h\omega = \sum_{i=1}^n Q_i q^2 p, \quad (2)$$

где n — число слоев кристаллических блоков, участвующих в формировании БП; в соответствии с [5]

$$Q_n = Q_{n-1}(1 - q^2 p) = Q_1(1 - q^2 p)^{n-1},$$

где $Q_1 = \frac{\pi S C \varepsilon}{B} I_0$. Здесь $q = F_h N d \lambda r_e / \sin \theta_6$ — отношение

амплитуды отраженной от атомной плоскости волны к амплитуде волны, падающей на эту плоскость; F_h — структурная амплитуда, соответствующая отражению h (для кремния F_h взяты из [6]); θ_6 — брегговский угол дифракции; N — число элементарных ячеек в единице объема (для кремния $N = 6,24 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$); d — межплоскостное расстояние, соответствующее отражению (hkl); I_0 — интенсивность рентгеновского излучения, падающего на первый слой блоков; λ — длина волны используемого характеристического излучения $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$) и $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709 \text{ нм}$); r_e — постоянная, равная $2,81 \cdot 10^{-13} \text{ см}$; p — среднее количество межплоскостных расстояний в одном блоке, соответствующих отражению (hkl), при этом толщина одного слоя блоков равна толщине блока

$$h_6 = dp; \quad (3)$$

S — площадь сечения рентгеновского пучка; C — коэффициент для данного отражения (hkl), равный произведению углового множителя на температурный; ε — коэффициент заполнения блоками поверхности, облучаемой рентгеновским пучком (формально учитывает присутствие микротрещин на поверхности слоев); B — выражение, равное $(2\pi d \cos \theta_6) / \lambda$.

Сумма правой части уравнения (2) с учетом очень малой величины $q^2 p$ приводит к равенству

$$E_h\omega = \frac{\pi q^2 p S C \varepsilon}{B} I_0 n_h, \quad (4)$$

где n_h — количество слоев монокристаллических блоков в структуре ДСП, участвующих в отражении (hkl) рентгеновского излучения при формировании БП.

Величину I_{\max} дифракционного пика, входящую в уравнение (1), можно выразить формулой

$$I_{\max} = q^2 p^2 S C \varepsilon \sum_1^n A_{i-1}^2, \quad (5)$$

где $q^2 p^2$ — доля интенсивности волны, отраженной от i -го слоя, относительно интенсивности падающей на i -й слой волны с амплитудой A_{i-1} .

Тогда имеем: $A_0^2 = I_0$ — интенсивность волны, падающей на 1-й слой блоков; $A_1^2 = I_0(1 - qp)^2$ — интенсивность падающей волны на 2-й слой блоков; $A_2^2 = I_0(1 - qp)^{2 \cdot 2}$ — интенсивность падающей волны на 3-й слой блоков; $A_{n-1}^2 = I_0(1 - qp)^{2(n-1)}$ — интенсивность падающей волны на n -й слой блоков.

Суммируя A_{i-1}^2 в уравнении (5), получаем:

$$I_{\max} = 0,5qpCS\varepsilon I_0 K_h, \quad (6)$$

где

$$K_h = \frac{1 - (1 - R_h)^{2n}}{1 - 0,5R_h}, \quad n = n_h, \quad (7)$$

$$R_h = qp = \frac{F_h N \lambda r_e dp}{\sin \theta_6} = \frac{F_h N \lambda r_e}{\sin \theta_6} h_6. \quad (8)$$

Разделив выражение (4) на (6) с учетом равенства (1), получим

$$B_h = \frac{\pi 2 F_h N \lambda^2 r_e n_h}{K_h \pi \sin 2\theta_6}. \quad (9)$$

Но $2F_h N \lambda^2 r_e / (\pi \sin 2\theta_6)$ есть ширина b_h (угловая) области полного отражения (hkl) [7]. Таким образом, для рассматриваемой дифракционной модели формирования БП имеем

$$B_h = \frac{\pi b_h n_h}{K_h}, \quad (10)$$

или

$$n_h = \frac{H_h}{h_6} = K_h \frac{B_h}{\pi b_h}. \quad (11)$$

Но $B_h / (\pi b_h)$ есть упоминаемая ранее величина n_{0h} . Тогда формула (11) примет вид

$$n_h = H_h / h_6 = K_h n_{0h}. \quad (12)$$

Рассмотрим полученный результат сначала на качественном уровне.

Реальное количество слоев (n_h) кристаллических блоков, эффективно участвующих в отражении (hkl), связано с величиной n_{0h} через коэффициент K_h . Анализ формулы (7) показывает, что при $R_h = qp < 1$ и больших значениях n_h , равных или превышающих n_{0h} , коэффициент K_h практически не меняется от замены n_h , входящей в степень числителя дробного выражения K_h , на n_{0h} . Поэтому при расчетах K_h в показателе степени вместо n_h использовали n_{0h} . Для заданного отражения (hkl) зависимость K_h от R_h сводится к зависимости K_h от h_6 [см. формулу (8)]. При толщине кристаллических блоков h_6 , равной долям микрометра,

расчетная величина K_h мало изменяется: от 1,2 для (111) до 0,96 для (333) (см. табл. 1).

Для «толстых» ДСП, образовавшихся при шлифовке поверхностей крупнозернистым абразивом КЗМ-50, для всех отражений с ростом угла дифракции n_{0h} изменяется в узких пределах: от 17 до 19 для отражений $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения и от 18,5 до 22,7 для отражений $\text{MoK}\alpha_1$ -излучения (см. табл. 1). Рост θ_6 и значительное уменьшение (в разы) b_h (см. табл. 1) ведут к столь же значительному уменьшению B_h , что полностью соответствует экспериментальным данным.

Для «тонких» ДСП, образовавшихся при шлифовке мелкозернистым абразивом ЭБМ-10, имеет место тенденция уменьшения n_{0h} с ростом угла дифракции. Особенно это заметно для отражений в $\text{MoK}\alpha_1$ -излучении, когда n_{0h} постоянно уменьшается от 9,2 для отражения (111) до 5,8 для отражения (440) (см. табл. 1). По-видимому, БП от «тонких» ДСП формируется из отражений от самого ДСП и кристаллической матрицы кремниевой пластины. При таких условиях формирования БП применение формулы (12) для оценки параметров ДСП некорректно.

Для определения численных значений h_6 и H_h «толстых» ДСП введем дополнительное условие: усредненное значение отклонений n_h от среднего арифметического их значений $n_{\text{ср}}$ ($\delta n_{\text{ср}}$) должно достигать минимума, что равносильно требованию минимума разброса значений n_h , вычисленных по формуле (12). Для $n_{\text{ср}}$ можно записать:

$$n_{\text{ср}} = \sum_1^m \frac{n_h}{m}, \quad (13)$$

где m — количество использованных отражений.

Величину $\delta n_{\text{ср}}$ определяют по формуле:

$$\delta n_{\text{ср}} = \frac{1}{m} \sum_1^m |n_{\text{ср}} - n_h| \quad (14)$$

Но $\delta n_{\text{ср}}$ зависит от n_h , изменение которой возможно только через изменение коэффициента K_h , который, в свою очередь, для каждого отражения (hkl) зависит от h_6 [см. формулы (7) и (8)]. Таким образом, минимум $\delta n_{\text{ср}}$ определяется только h_6 , которую необходимо найти. Для нахождения h_{6m} проведем вычисления в следующей последовательности: составим ряд возможных значений h_6 ; для каждой h_6 вычислим по формуле (7) K_h ; по формуле (12) для K_h найдем ряд n_h , соответствующий ряду отражений (hkl). После этого

по формулам (13) и (14) вычислим $n_{\text{ср}}$ и $\delta n_{\text{ср}}$. Из $\delta n_{\text{ср}}$ выбираем наименьшее, которому соответствует h_{6m} .

Результаты полученных $\delta n_{\text{ср}}$, соответствующих h_6 , для пластин кремния, обработанных абразивом КЗМ-50 и снятых в $\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{MoK}\alpha_1$ -излучениях, представлены в табл. 2. Как видим, минимальное значение $\delta n_{\text{ср}}$ достигается при одном и том же h_{6m} , равном 0,5 мкм, как для $\text{CuK}\alpha_1$, так и для $\text{MoK}\alpha_1$ -излучения, что предопределяет выбор средней толщины монокристаллических блоков, входящих в структуру ДСП.

Усредненная толщина слоев ДСП $H_{\text{ср}}$ составляет $9,5 \pm 0,6$ мкм для отражений, снятых в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, что на 1,4 мкм меньше усредненной толщины, рассчитанной для пластин кремния, снятых в отражениях $\text{MoK}\alpha_1$ -излучения ($H_{\text{ср}} = 10,9 \pm 0,2$ мкм). Толщину ДСП здесь можно интерпретировать единственным образом: дифракция рентгеновского излучения от блочной структуры данной толщины приводит к формированию БП с наблюдаемой величиной B_h . Из сопоставления n_h с $n_{\text{ср}}$ толщина ДСП в пределах погрешности измерения одинакова для всех отражений, т.е. не зависит от кристаллографической ориентации кремниевых пластин. Величины $H_{\text{ср}}$ значительно меньше (почти в 5 раз) размера зерна абразива КЗМ-50, которым шлифовали поверхности кремниевых пластин.

Этим, по-видимому, можно объяснить весьма малое (на уровне погрешности измерения по методу Бонда) изменение параметра решетки ДСП шлифованных кремниевых пластин относительно параметра решетки объемного кремния [2]. Для хрупкого материала, каким является кремний, объем деформированной шлифовкой области либо весьма мал, либо лежит в переходной области от идеально мозаичной структуры к области совершенной матрицы подложки, которую «экранируют» блоки мозаики, входящие в структуру ДСП.

В заключение необходимо отметить: наличие на шлифованной поверхности так называемого «аморфного» слоя [4] (толщина в пределах порядка десятых долей микрона) практически не отражается на результатах эксперимента, так как множитель, учитывающий поглощение дифрагированного от блоков мозаики рентгеновского пучка, входит в числитель и знаменатель уравнения (1); неучтенный вклад в интегральную ширину БП инструментальной составляющей и структурной составляющей, связанной с присутствием малоугловых границ блоков, по-видимому, соизмерим с b_h , что видно по малым отклонениям n_h

Таблица 2. Результаты расчетов среднего значения отклонения ($\delta n_{\text{ср}}$) для ряда возможных толщин блоков (h_6)

Излучение	$\delta n_{\text{ср}}$						
	$h_6 = 0,1$ мкм	$h_6 = 0,3$ мкм	$h_6 = 0,4$ мкм	$h_{6m} = 0,5$ мкм	$h_6 = 0,6$ мкм	$h_6 = 0,7$ мкм	$h_6 = 1$ мкм
$\text{CuK}\alpha_1$	3,2	1,5	1,2	1,1	1,2	1,3	2,3
$\text{MoK}\alpha_1$	3,7	0,9	0,5	0,4	0,55	0,7	1,6

от n_{cp} . Таким образом, модель формирования брэгговских пиков можно представить как сумму дифракций рентгеновских лучей от когерентно не связанных слоев, состоящих из не имеющих дезориентацию недеформированных блоков, входящих в структуру ДСП. Анализ дифрактограмм от ДСП шлифованных пластин кремния, полученных на двухкристальном гониометре в схеме $(n, -n)$ с использованием $CuK\alpha_1$ - и $MoK\alpha_1$ -излучений, показал, что формула, связывающая параметры структуры блоков мозаики ДСП с интегральной шириной БП и величиной угловой области полного отражения, применима к дефектным слоям, образованным при шлифовке поверхностей кремния крупнозернистым абразивом (размер зерна 50 мкм). При дифракции от «тонких» ДСП, образующихся при шлифовке поверхности пластин кремния мелким абразивом (размер зерна 10 мкм), дифракционный пик формируется из отражений от дефектного слоя и кристаллической матрицы кремниевой пластины. Для таких условий формирования БП применение предложенной формулы некорректно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Нашельский А. Я.** Технология полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1987. — 233 с.
2. **Колев Д., Мильвидский М. Г., Новиков А. Г., Соколова Н. С., Фомин В. Г.** Особенности дефектообразования в монокристаллах Si и GaAs при механической обработке / Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 141 – 144.
3. **Гинье А.** Рентгенография кристаллов. — М.: Физмат, 1961. — 393 с.
4. **Молодкин В. Б., Низкова А. И., Олиховский С. И. и др.** Определение толщины нарушенного слоя на поверхности монокристаллов методом интегральных отражательных способностей при брэгг-дифракции рентгеновских лучей / Металлофизика. Новейшие технологии. 2002. Т. 24. № 4. С. 521 – 532.
5. **Тейлор А.** Рентгеновская металлография. — М.: Металлургия, 1965. — 62 с.
6. **Боуэн Д. К., Таннер Б. К.** Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. — СПб.: Наука, 2002. — 85 с.
7. **Джеймс Р.** Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. — М.: Иностранная литература, 1950. — 66 с.

REFERENCES

1. **Nashelsky A. Ya.** Tekhnologiya poluprovodnikovykh materialov [Semiconductor materials technology]. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 233 p. [in Russian].
2. **Kolev D., Milvidsky M. G., Novikov A. G., Sokolova N. S., Fomin V. G.** Osobennosti defektoobrazovaniya v monokristalakh Si i GaAs pri mekhanicheskoi obrabotke / Kristallografiya. 1997. Vol. 42. N 1. P. 141 – 144 [in Russian].
3. **Ginie A.** Rentgenografiya kristallov [X-ray crystallography]. — Moscow: Fizmat. 1961. — 393 p. [in Russian].
4. **Molodkin V. B., Nishkova A. I., Olihovski S. I., et al.** Opredelenie tolshchiny narushennogo sloya na poverkhnosti monokristallov metodom integral'nykh otrazhatel'nykh sposobnostei pri bregg-difraksii rentgenovskikh luchej / Metallofiz. Noveish. Tekhnol. 2002. Vol. 24. N 4. P. 521 – 532 [in Russian].
5. **Teilor A.** Rentgenovskay metallografiya [X-ray metallography]. — Moscow: Metallurgiya, 1965. — 62 p. [in Russian].
6. **Bouen D. K., Tanner B. K.** Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya difraktometriya i topografiya [High resolution x-ray diffractometry and topography]. — St. Petersburg: Nauka, 2002. — 85 p. [in Russian].
7. **James R.** Opticheskie printsipy difraksii rentgenovskikh luchej [The optical principles of the diffraction of x-rays]. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1950. — 66 p. [Russian translation].