

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРУЮЩЕГО ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ТРАВИТЕЛЕ

Е.А. Шелонин, доцент, А.М. Хорт, старший научный сотрудник,

А.Г. Яковенко, заведующий кафедрой, А.А. Гвелесиани, доцент,

Е.Н. Абрамова, студент

кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: chengs@mail.ru

Исследованы особенности электрохимического травления монокристаллического кремния *n*- и *p*-типа в неокислительном травителе на основе фтороводородной кислоты, подобном травителю, используемому при получении нанопористого кремния, однако содержащем менее 10–12% об. фтороводородной кислоты. Обнаружена пульсация на зависимости напряжения, прикладываемого к ячейке травления, от времени. Полученные результаты объяснены образованием высокоомного рыхлого слоя из сложных фторидов и оксидов кремния на поверхности кремниевой подложки, а также различием в характере травления кремния *n*- и *p*-типа.

*Specific features of the electrochemical etching of single crystal *n*- and *p*-type silicon in a non-oxidizing etching reagent (< 12 vol. % of HF) were studied. Pulsation of voltage-time dependence of etching was found. The obtained results are explained by the formation of a loose high-resistance layer of complex fluorides and silicon oxides on the surface of the silicon substrate, as well as by differences in the nature of *n*- and *p*-type silicon etching.*

Ключевые слова: нанопористый кремний, электролитическое травление, тонкий поверхностный слой, гальваностатический режим, пульсация, высокоомный слой.

Key words: nanoporous silicon, electrochemical etching, pulsation, thin surface layer, galvanostatic mode, pulsation, high-ohmic layer.

Нанопористый кремний (НК) в основном получают электрохимическим травлением исходного Si, характеризующегося *p*- и *n*-типом проводимости, в травителях, не содержащих окислительного реагента. Как правило, эти травители представляют собой водные либо спиртовые растворы фтороводородной кислоты [1–7]. Условия травления, приводимые в указанных работах, различаются, однако существует ряд параметров, постоянных для всех случаев. Процесс травления протекает в гальваностатическом режиме, при этом токи травления выбираются в интервале 1 – 100 мА. В отдельных работах, например, в [2, 3], показано, что образование слоев НК наблюдается при содержании HF в растворе более 1 М, что соответствует примерно 10 – 12% об. фтороводородной кислоты. При более низких концентрациях травление становится полирующим (без образования НК) вне зависимости от тока и времени травления [3], а также от марки исходного кремния. Концентрационную границу в 10 – 12% об. (1 М) HF объясняют в рамках классической электрохимии переходом к диссоциации HF с образованием ионов HF_2^- за счет водородных связей при скачкообразном увеличении силы кислоты.

Исследования процессов, протекающих на границе кремний–травитель при концентрациях ниже 10 – 12% об. HF, практически не проводились. В то же время это позволило бы сопоставить условия такого травления с условиями зарождения и последующего формирования слоев НК, что может быть важно с точки зрения

возможности получения слоев НК с заданными свойствами.

Цель данной работы – выявление особенностей процесса электрохимического травления кремния различных марок и в различных травителях при условии, когда концентрация травящего реагента HF ниже порогового значения 10–12% об.

Методическая часть

В качестве исходного брали монокристаллический кремний *p*-типа марки КДБ с удельным сопротивлением от 0.005 до 35 Ом·см, а также кремния *n*-типа марки КЭФ с удельным сопротивлением от 0.05 до 20 Ом·см, при ориентации подложек (111) и (100) в обоих случаях. Использовали травители на базе фтороводородной кислоты–этилового спирта (или H_2O) при различных соотношениях компонентов с концентрацией фтороводородной кислоты как ниже, так и выше 10–12% об.

Режим травления выбирали гальваностатический при токе травления в интервале 1–100 мА. В процессе травления при поддержании постоянного тока травления регистрировали изменение напряжения, прикладываемого к электролитической ячейке. Для осуществления анодного травления образцов *n*-типа проводимости использовали подсветку, осуществляемую лампой накаливания мощностью 100 Вт.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных экспериментов подтверждено, что при содержании фтороводо-

родной кислоты в травителе выше 10–12% об. и до 85% об. наблюдается образование НК при любых выбранных условиях травления и для всех использованных марок кремния, указанных выше. Получаемые слои обладают фотолюминесценцией при комнатной температуре, максимум излучения которой практически всегда находится в области 0.62 – 0.63 мкм. Показано, что в ходе травления, приводящего к образованию слоев НК, напряжение, прикладываемое к ячейке в ходе травления, остается постоянным или незначительно уменьшается и зависит только от величины удельного сопротивления травящегося кремния. В то же время обнаружено, что при концентрации фтороводородной кислоты менее 10–12% об. (<1 М) (в наших экспериментах концентрации 5, 7 и 10% об.) имеет место изменение напряжения, прикладываемого к ячейке при поддержании постоянного тока травления. Оно характерно для всех марок кремния *p*-типа проводимости, независимо от ориентации подложек. На начальной стадии травления (приблизительно первые 15 мин в зависимости от тока травления и состава травителя) (стадия 1) значение прикладываемого напряжения сохраняется постоянным и в целом соответствует напряжению, прикладываемому к ячейке при травлении с образованием НК. Однако затем наступает период сложного изменения напряжения, прикладываемого к ячейке, хотя ток травления поддерживается постоянным (стадия 2). Он выражается в периодическом изменении напряжения, прикладываемого к ячейке, в форме пульсаций сложной формы, отличной от синусоидальной формы (рис. 1).

При этом минимальное значение напряжения в пульсации примерно на 10% больше предшествующего ему значения постоянного напряжения. Данная пульсация наблюдается в течение некоторого времени (от ~10 до 100 мин, в зависимости от условий травления), после чего прекращается. Окончание пульсации также имеет сложный характер: одновременно с некоторым уменьшением амплитуды максимального значения напряжения в пульсации происходит увеличение ее минимального значения. Это приводит к тому, что при общей тенденции к увеличению напряжения пульсация как бы «схлопывается», и затем напряжение плавно увеличивается до некоторого максимального значения, остающегося постоянным практически до конца травления (стадия 3). Такой же эффект наблюдается на всех перечисленных марках монокристаллического кремния *p*-типа, использованных в экспериментах, в различных травителях (с этиловым спиртом и с водой), при разных токах травления.

Начало генерации по времени для пластин кремния с различным удельным сопротивле-

нием составляет порядка 1–15 мин и практически не зависит от марки выбранного кремния *p*-типа. Увеличение времени начальной стадии связано главным образом с уменьшением тока травления. Установлено, что для кремния, подвергающегося травлению в травителях на основе этилового спирта, начальная стадия, предшествующая пульсации, значительно короче и составляет 1–3 мин, в то время как для травителей на основе воды продолжительность начальной стадии больше. В случае спиртовых травителей более коротким является также и время самой пульсации, которое при этом не превышает 10–12 мин. При использовании травителей на основе воды начальная стадия травления может продолжаться ~15 мин, а время протекания самой пульсации достигает нескольких часов. Однако во всех случаях характер травления либо полирующий, либо близкий к нему, и образование слоев НК не наблюдается.

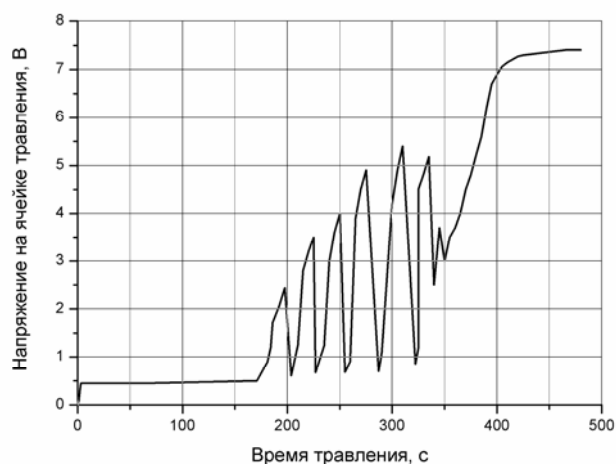


Рис. 1. Типичная зависимость изменения напряжения на ячейке травления от времени.

Состав травителя: фтороводородная кислота:этиловый спирт 1:15, ток травления 10 мА.

Следует отметить, что начальный участок травления, то есть область, где напряжение сохраняет своё постоянное значение, может быть значительно сокращен или даже полностью исключен при использовании старого, многократно использованного травителя или при добавлении в травитель SiF_4 , полученного каким-либо другим путем. Замена фтороводородной кислоты на хлороводородную сопровождается значительным увеличением напряжения, прикладываемого к ячейке, в первые минуты травления и образованием на поверхности кремниевых пластин слоя с высоким сопротивлением. Сделанный вывод подтверждается электрофизическими измерениями. Никакой пульсации напряжения при этом не происходит.

Для образцов кремния *n*-типа проводимости всех использованных марок также характерно

сложное изменение напряжения, прикладываемого к ячейке. Отличие от поведения кремния *p*-типа состоит в том, что пульсации напряжения (стадия 2) имеет прерывистый характер с неравномерно изменяющейся амплитудой. Это по существу не зависит от удельного сопротивления и ориентации кремния *n*-типа.

Пульсацию напряжения в ходе травления кремния *p*-типа и *n*-типа можно подавить, изменяя компонентный состав травителя, например, добавляя к нему KCl. Повышение содержания KCl в травителе HF:H₂O (1:20) до 100 мг на 100 мл травителя приводит к увеличению продолжительности стадии 1 от 1 – 10 мин до 20 – 40 мин, а при увеличении содержания KCl до 200 мг стадия пульсации практически не наблюдается. Подобная сложная картина изменения прикладываемого напряжения при сохранении постоянным тока травления отражает сложность изменения состояния поверхности травящегося образца и его зависимость от распределения электрического потенциала. Мы полагаем, что наблюдаемое пульсирующее изменение напряжения, вероятнее всего, связано с образованием на поверхности кремния тонкого высокоомного слоя, содержащего соединения фторидов и оксидов кремния. Чтобы объяснить данный эффект, следует допустить, что в течение первых нескольких минут травления, предшествующих пульсации, в растворе, особенно в области, прилегающей к кремниевой пластине, увеличивается содержание SiF₄. При этом, вследствие реакций между тетрафторидом кремния и молекулами HF, образуются ионы HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻, а также ионы иного состава и производные оксокремниевой кислоты [1]. В определенный момент концентрация этих ионов в приповерхностном слое становится достаточной, чтобы началась конкуренция с F⁻ - ионами в процессе электролиза. На поверхности кремниевой пластины начинает быстро нарастать высокоомный рыхлый слой из сложных фторидов и оксидов кремния, что приводит к увеличению напряжения, прикладываемого к ячейке. Можно предположить также, что на поверхности кремния образуется сложное соединение типа силоксена (Si₆O₃H₆)_n. Однако синтез таких сложных структур маловероятен, и если подобное соединение и образуется, то только со значительными дефектами структуры. Сам процесс пульсации, возможно, объясняется обеднением приповерхностного слоя электролита ионами HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ и другими крупноразмерными ионами, поскольку их подвижность ниже, чем у ионов F⁻ и OH⁻, возникающих в результате гидролиза молекул H₂O в приповерхностной области. Данный процесс ведет к относительному увеличению концентрации фторид-ионов

в травителе. Происходит массовый электрический пробой слоя во многих местах, связанный с проникновением сквозь него ионов F⁻ или реакцией растворения оксидов и сопровождаемый падением напряжения почти до исходного значения (напряжение на начальной стадии травления). В соответствии с тем, что ионы F⁻ и комплексные ионы HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ имеют разную подвижность, восходящая и нисходящая ветви кривой пульсации должны иметь разные наклоны, причем нисходящая ветвь должна быть более крутой. Это и наблюдается на графике напряжение–время, представленном на рис. 1.

По мере увеличения содержания ионов HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻ в растворе и нарушения поверхности пластины кремния увеличивается амплитуда и период пульсаций. Площадь пробоя сокращается, что приводит к увеличению минимального значения напряжения колебания. В определенный момент времени толщина нарастающего слоя фторидов кремния становится настолько значительной, что препятствует пробоям слоя, и обеспечивается только диффузное проникновение через него ионов HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻, а также F⁻ и OH⁻. Это обеспечивает прекращение колебаний, и напряжение, прикладываемое к ячейке, начинает плавно увеличиваться, сохраняя гальваностатический режим травления за счет диффузного проникновения ионов HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ и др. через высокоомный выросший слой.

Различия в характере изменения напряжения, прикладываемого к ячейке травления в ходе эксперимента, зависят от различий в распределении электронного потенциала поверхности образцов, связанных с распределением мелких легирующих примесей, например, бора или фосфора. Очевидно, что благодаря наличию на поверхности атомов примеси, ее электронный потенциал имеет периодически повторяющийся ряд максимумов. В случае проведения анодного травления кремния *p*-типа распределение положительного электронного потенциала слабо влияет на характер травления поверхности, которое в этом случае идет практически по всей площади. В результате защитный слой нарастает практически по всей поверхности. Для осуществления анодного травления кремния *n*-типа проводимости необходимо создать определенную концентрацию неосновных носителей заряда – дырок. В нашем случае, как и в большинстве экспериментов других авторов, например, в [5, 6], неосновные носители заряда генерируются облучением поверхности образца видимым светом. Вполне вероятно, что микрораспределение неосновных носителей заряда по поверхности будет коррелировать с распределением атомов мелкой примеси – фосфора. Не исключено, что области,

непосредственно прилегающие к атомам фосфора, сохраняют отрицательный заряд, в то время как промежутки между ними становятся положительно заряженными. Так обеспечивается возможность их электрохимического травления. Очевидно, напряженность электрического поля в этих областях значительно выше, чем для образцов *p*-типа проводимости, травящихся при аналогичных условиях. Защитный слой нарастает неравномерно по поверхности и вероятность его пробоя и смыва значительно выше. Указанное обстоятельство обуславливает, по нашему мнению, несколько более хаотичный характер пульсаций на стадии 2 травления для кремния *n*-типа по сравнению с кремнием *p*-типа.

Таким образом, возникающее в ходе проведенных экспериментов пульсирующее изменение напряжения в ходе полирующего (не приводящего к образованию НК) электрохимического травления кремния можно связать с образованием на поверхности пластины высокоомного слоя из фторидов и оксидов кремния (защитного слоя), препятствующего травлению монокристаллического кремния и периодически удаляемого на стадии травления. С течением

времени, на стадии 3, продукты травления кремния образуются в таком количестве, что защитный слой не может быть удален полностью, и электросопротивление образца становится максимальным. При получении НК этот слой возникает в результате электрохимических и химических реакций между продуктами электрохимического травления кремния [1] и служит барьером в неконтролируемом расширении начального конуса травления кремния, предшествующего образованию поры. Заметим, что данный слой, вследствие высокой концентрации HF в травителе, не стравливается периодически с образованием пульсаций напряжения.

Сопоставление условий и результатов полирующего травления и травления с образованием НК создает базу для устранения противоречий в механизмах образования НК, описанных ранее [1, 3, 6] и основанных на участии бифторида кремния и разности в подвижностях носителей заряда в пористом слое и подложке кремния. Прояснение механизма формирования НК актуально для установления возможностей целевого изменения его свойств при дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Memming R., Sckwandt G. Anodi dissolution of silicon in hydrofluoric acid solution // Surface Sci. 1966. V. 4. № 2. P. 109–124.
2. Turner D.R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // Electrochem. Soc. 1958. V. 5. № 7. P. 402–405.
3. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solution // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 476–483.
4. Unagami T., Seki M. Structure of porous silicon and heat treatment effect // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 8. P. 1339–1344.
5. Николаев К.П., Немировский Л.Н., Новицкий В.М. Особенности формирования пористого кремния на слаболегированных подложках из кремния электронного типа проводимости // Электронная техника. 1985. Вып. 3 (176). С. 81–85.
6. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Глиненко Л.К. Формирование пористого кремния на кремнии p^+ -типа проводимости // Изв. АН БССР. 1983. № 1. С. 55–59.
7. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Глиненко Л.К., Басманов И.Н. Исследование процесса формирования пористого кремния и автоэпитаксии на его поверхности // Микроэлектроника. 1983. Вып. 1. С. 11–16.