

©1994 г.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Г.К.Мороз, А.В.Жерздев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 15 октября 1993 г. Принята к печати 10 ноября 1993 г.)

Исследовано влияние дефектов и механических напряжений в подложке на однородность формирования пленок пористого кремния при анодном травлении кремниевой подложки в плавиковой кислоте. Обнаружен переход от режима формирования пористого кремния к режиму электрополировки в областях повышенного содержания дефектов и механических напряжений. Предлагается энергетический механизм локального зарождения пор на поверхности кремния.

В последнее время наблюдается новый всплеск интереса к перспективному материалу электронной техники — пористому кремнию (ПК), вызванный обнаружением в нем яркой фотолюминесценции в видимом диапазоне спектра [1]. ПК получается в результате анодного травления кремния в растворах плавиковой кислоты при плотностях тока ниже некоторых критических, в то время как при более высоких плотностях тока имеет место электрополировка, т.е. полное растворение материала. ПК как материал значительно отличается от исходного кремния и характеризуется высоким удельным сопротивлением $[(2-5) \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}]$, близким к удельному сопротивлению собственного кремния, высокой химической активностью, а также большой удельной площадью поверхности. Цвет пленок ПК зависит от толщины и пористости [2,3]. Пленки ПК имеют кристаллическое строение с несколькими процентами аморфной фазы [4]. В настоящее время принято считать, что пленка ПК представляет собой поверхностный слой кремния, пронизанный порами, по стенкам которых высажены аморфные кремневодородные соединения со связями типа Si-H, Si-F, Si-OH, и т.п. Размер пор по разным источникам [4,5,6] колеблется от 20 до 200 Å. При больших плотностях тока на этом фоне появляется сеть пор, размер которых на порядок выше [6]. В работе [4] предложен механизм роста пленок ПК в результате анодных реакций для Si в двух- и четырехвалентной формах. В двухвалентной форме кремний травится с

образованием аморфных кремневодородных соединений, в четырехвалентной форме протекает реакция полного удаления материала.

Однако, несмотря на значительное количество работ, до сих пор нет ясного понимания механизма формирования пленок ПК, в частности, причин локального протекания реакции анодного травления. Авторы [7] считают, что высокое сопротивление пленок ПК обусловлено захватом носителей заряда на поверхностные состояния по стенкам пор, и потому удельное сопротивление материала между порами определяется собственной концентрацией носителей заряда при данной температуре, т.е. должно быть величиной, характерной для собственного кремния. Это приводит к тому, что ток в анодном процессе травления протекает по более низкоомному пути — через электролит в порах, в силу чего анодная реакция имеет место только на дне пор. Однако эта модель не объясняет природу точек, в которых начинается образование пор.

Авторы [8] считают, что анодная реакция протекает преимущественно в областях местонахождения легирующих атомов в кремнии, которые в ходе реакции удаляются из кремния в раствор, что и обуславливает высокое сопротивление пленок ПК. Это мнение не имеет экспериментального подтверждения и, на наш взгляд, не может полностью объяснить особенности структуры ПК хотя бы потому, что размер пор на порядки превосходит диаметр легирующих атомов.

Таким образом, в настоящее время нет ясного представления о механизме формирования пленок ПК, что обуславливает необходимость дальнейших работ в этом направлении.

В настоящей работе проведены исследования, позволяющие объяснить влияние различных аспектов анодного процесса на структуру пленок ПК и высказать некоторые соображения по поводу механизма анодного травления.

Пленки ПК создавались в концентрированной плавиковой кислоте на подложках *p*-кремния КДБ-10, КДБ-1 с ориентацией поверхности (100) при токах $25 \div 50$ мА/см². Перед проведением анодного процесса на обратной стороне подложек диффузией создавался *p*⁺-слой, после чего на нее напылялась пленка алюминия толщиной 1 мкм. В некоторые подложки термообработкой вводились окислительные дефекты упаковки и дислокации линий скольжения. В другие подложки вводились механические напряжения при напылении пленки алюминия на предварительно изогнутые подложки.

На рис. 1, *a, b* показаны микрофотографии поверхности кремниевой подложки после окисления и удаления пленки ПК толщиной 3 мкм. Как следует из рисунков, наблюдаемые углубления на границе подложка-ПК состоят из скоплений сферической формы, что похоже на преципитаты примесей или дефектов.

Рис. 2 представляет собой фотографию пленки ПК, в поверхность исходной подложки которой специально были введены окислительные дефекты упаковки и линии скольжения. На рис. 3, *a, b* представлен вид окислительного дефекта упаковки в электронном микроскопе. Как следует из этих рисунков, в области дефектов электрохимическая реакция протекает в режиме электрополюсовки, а не образования ПК.

Рис. 4 — это фотография поверхности пленки ПК, сформированной на поверхности подложки, в которой были созданы неоднородные ме-

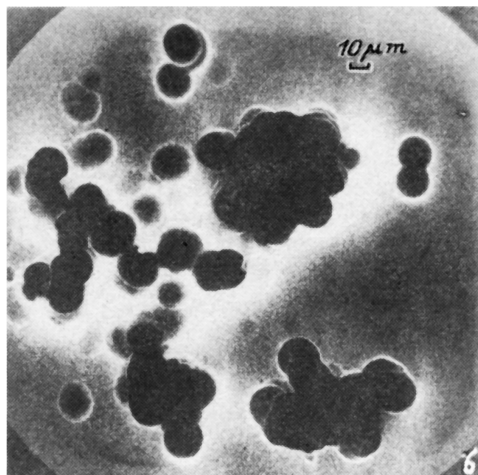
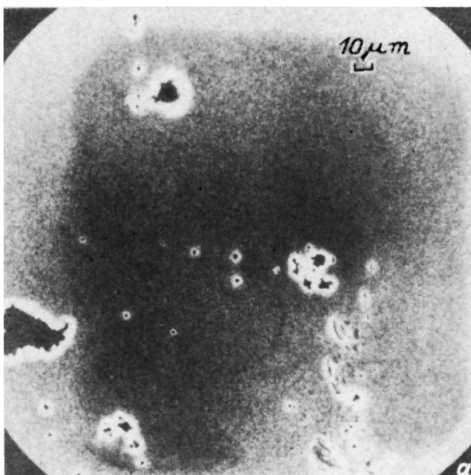


Рис. 1. Микрофотография поверхности кремниевой подложки после окисления и удаления пленки пористого кремния. Увеличение: а — $300\times$, б — $3000\times$.

механические напряжения при напылении пленки алюминия на обратную сторону предварительно изогнутой пластины. Пленка ПК неоднородна по цвету, что свидетельствует о неоднородности толщины (измерения подтверждают это). Причем большие толщины пленки ПК соответствуют большим величинам механических напряжений, а в точках прижима (*A* и *B*), где величина изгиба и соответственно механических напряжений максимальна, анодная реакция протекает в режиме электрополировки, т.е. полного удаления материала. Если перед анодным процессом пластины с пленкой алюминия подвергались отжигу при 450°C (что приводило к снятию механических напряжений), то пленки ПК были однородны по цвету.



Рис. 2. Микрофотография поверхности пористого кремния, сформированного на подложке с введенными окислительными дефектами упаковки и линиями скольжения. Увеличение $625\times$

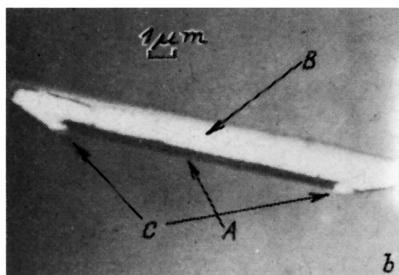
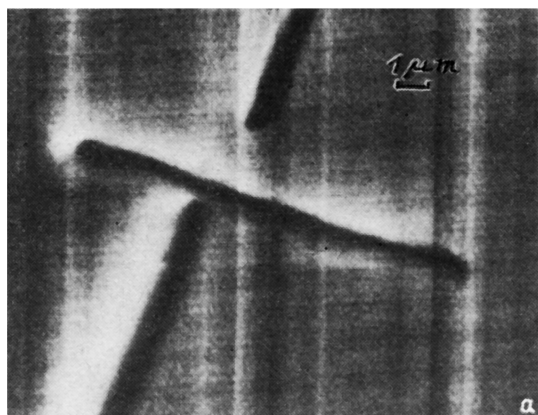


Рис. 3. Микрофотография окислительного дефекта упаковки. Увеличение: $a - 5000\times$, $b - 4300\times$. Стрелками (b) обозначены: A — кремний подложки, B — вытравленная полость в области дефекта, C — окаймляющая дислокация Франка.

Представленные результаты можно объяснить, основываясь на результатах работы [9], где показано, что приложение механических напряжений к подложке кремния вызывает изменение электрохимического потенциала поверхности. Величина изменения потенциала зависит как от величины приложенных механических напряжений, так и от состава электролита. В нашем случае это означает изменение высоты барьера HF-Si , который можно рассматривать как разновидность барьера Шоттки [10]. Известно, что для таких барьеров характерна высокая тензочувствительность при прямом смещении [11], что объясняется высокой плотностью поверхностных состояний на границе раздела, дающих основной вклад в высоту барьера. В нашем случае изменение плотности межфазных электронных состояний при механических напряжениях приводит к изменению высоты барьера HF-Si . При наличии неоднородных механических напряжений характеристики барьеров HF-Si также будут неоднородными по площади подложки, что приводит к неоднородности плотности тока по площади и в конечном итоге к образованию неоднородной по толщине и плотности пленки ПК.

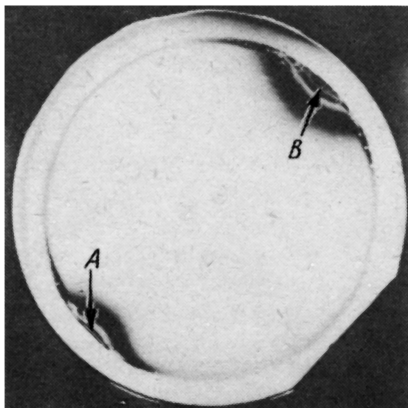


Рис. 4. Микрофотография поверхности пористого кремния, сформированного на подложке с механическими напряжениями. Диаметр пластины 40 мм, A и B — точки прижима пластины.

Если в каких-либо областях механические напряжения настолько велики, что превышают критические, то в таких областях плотности протекающего тока также могут превысить критические значения, и здесь анодная реакция будет протекать в режиме полного удаления материала. Такое же явление имеет место в области кристаллографических дефектов, где механические напряжения на порядки превосходят напряжения, создаваемые пленкой алюминия. Например, механические напряжения в ядре дислокации могут превышать величину 10^9 дин/см [12], что должно приводить к изменению энергетической зонной структуры, а именно к уменьшению ширины запрещенной зоны, что в свою очередь приводит к снижению высоты барьера HF-Si. Тот факт, что в области полупетли Франка (дислокации, окаймляющей дефект упаковки) анодная реакция протекает быстрее (рис. 3, b), объясняется более высокими механическими напряжениями и соответственно более высокой плотностью тока в этом месте по сравнению с остальной частью дефекта упаковки.

Можно предположить, что любые несовершенства, приводящие к неоднородности высоты барьера HF-Si на микроуровне, ведут к локальному изменению плотности тока. Такие неоднородности могут возникать не только в области структурных дефектов, но и в местах нахождения точечных дефектов, каковыми являются атомы примеси (не только легирующие), а также вакансий, межузельные атомы кремния и их скопления. В области таких несовершенств локальная плотность тока будет выше, что приведет к предпочтительному растворению этих областей и в конечном итоге к формированию локального распределения пор по поверхности ПК.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] Y. Watanabe, V. Arita, T. Yokoyama, V. Igarashi. J. Electrochem. Soc., **122**, 1351 (1975).
- [3] T. Unagami. J. Electrochem. Soc., **127**, 476 (1980).
- [4] Y. Arita, Y. Sunohara. J. Electrochem. Soc., **124**, 289 (1977).
- [5] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister. J. Electrochem. Soc. **130**, 1611 (1983).
- [6] С.Е. Захарова, Г.К. Мороз, С.М. Поляков, А.М. Скворцов, Л.П. Сорокина. *Вопр. радиоэлектрон. Сер. Технол. пр-ва и оборуд.*, вып. 3, 82 (1979).
- [7] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Gullis, J.D. Benjamin. Appl. Phys. Lett., **46**, 86 (1985).
- [8] Y. Arita. *IV Int. Conf. Vapour Growth and Epitaxy* (Nagoya, 1978) p. 222.
- [9] Д.Н. Гулидов, Н.А. Квят, И.А. Свердлов, В.Ю. Харламов, Ю.Д. Чистяков, Б.Л. Эйдельман. *Электрон. техн., сер. 3, Микроэлектроника*, вып. 4, 41 (1983).
- [10] R. Memming, G. Schwandt. Surf. Sci., **4**, 109 (1966).
- [11] Э.Х. Родерик. *Контакты металл-полупроводник* (М., 1982).
- [12] Г.Л. Бир, Е.Г. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., 1972).

Редактор Т.А. Полянская