

05;06

## Глубокое диффузионное легирование макропористого кремния

© Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, И.В. Грехов,  
А.В. Нащекин, А.Г. Ткаченко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 16 июля 1999 г.

Исследована диффузия примесей бора и фосфора в макропористый кремний с регулярной структурой глубоких цилиндрических пор, при которой обеспечивается сквозное легирование стенок. Полученные слои толщиной  $\sim 150 \mu\text{m}$  были квазиоднородно легированы и имели плоский фронт диффузии, а их электрические параметры мало отличались от параметров легированного монокристалла. Продемонстрирована возможность применения глубокой диффузии фосфора для изготовления  $n-n^+$ -структур.

### Введение

Разработка технологии получения в кремнии  $n$ -типа проводимости глубоких цилиндрических пор диаметром  $0.6-20 \mu\text{m}$  и глубиной до  $500 \mu\text{m}$  [1-4] открывает широкие возможности использования этого материала в различных областях [5-9]. Макропористый анизотропный кремний ( $ma$ -Si) является перспективным материалом и для электроники.  $ma$ -Si, в отличие от микропористого кремния, имеет малую пористость ( $< 10\%$ ) и во многом сохраняет свойства монокристалла. Поэтому  $ma$ -Si можно рассматривать как некий новый материал с эффективными значениями макропараметров: удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и т.д. Настоящее сообщение ставит своей целью исследовать некоторые возможности использования  $ma$ -Si для создания полупроводниковых приборных структур.

## Технология получения $ma-Si$

В качестве исходного материала был взят бестигельный зонный кремний  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , ориентированный в направлении  $\langle 100 \rangle$ . На полированных пластинах толщиной  $400 \text{ мкм}$  после термического окисления проводилась фотолитография, открывавшая в окисле квадратную сетку круглых отверстий диаметром  $10 \text{ мкм}$  на расстоянии  $a = 30 \text{ мкм}$  друг от друга. Стандартное щелочное травление формировало в них затравочные ямки в форме перевернутых пирамид, квадратной формы на поверхности. Электрохимическое травление глубоких пор проводилось в 2.5% водном растворе HF в течение 4 часов с подсветкой пластины с тыльной стороны собственным светом ( $\lambda \leq 800 \text{ нм}$ ) при напряжении 4V и плотности тока  $j = 1.66 \text{ мА/см}^2$ , что соответствует величине тока, приходящегося на одну пору  $I_{pp} = 15 \text{ нА}$ . Форма и размер пор контролировалась на поперечном сколе образца с помощью сканирующего электронного микроскопа (см. рис. 1,  $a$  и  $b$ ). Полученные поры имели глубину  $l = 120 \text{ мкм}$  и диаметр  $d = 10 \text{ мкм}$ , плотность их составляла  $1.1 \cdot 10^5$  пор на  $1 \text{ см}^2$ . Используемые технологические параметры соответствуют режиму устойчивого травления, когда плотность тока на дне поры равна критической плотности тока для перехода к режиму электрополировки  $j_{ps} = 20 \text{ мА/см}^2$  [2], а диаметр удовлетворительно описывается соотношением [3]

$$d = a(j/j_{ps})^{1/2} = 8.6 \text{ мкм}.$$

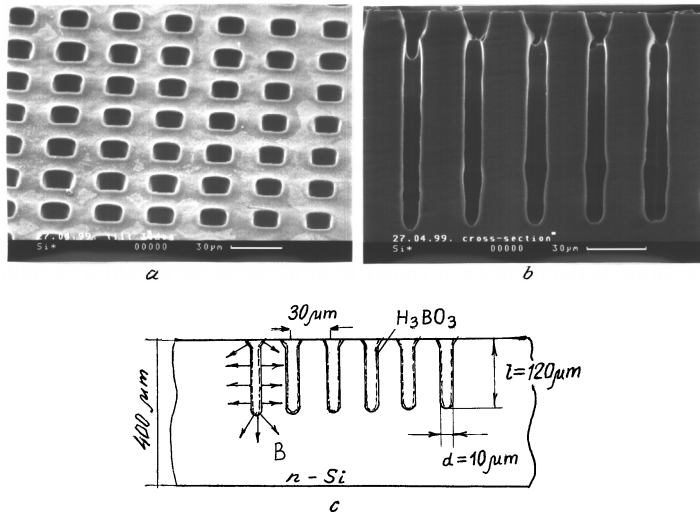
Пористость легко оценить по формуле

$$p = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d}{a} \right)^2,$$

что в нашем случае дает  $p = 8.7\%$ .

## Легирование $ma-Si$

Ранее пористую структуру пытались использовать для введения в кремний медленно диффундирующих примесей. Однако метод не нашел широкого применения в силу кардинального отличия свойств



**Рис. 1.** Макропоры в Si. *a* и *b* — SEM изображение, *c* — схема введения легирующей примеси.

”обычного” микропористого кремния от монокристаллического Si. Использование *ma*-Si позволяет избежать существенного недостатка. Уже сообщалось о формировании с его помощью глубоких вертикальных *p*-стенок, предотвращающих пробой высоковольтных *p-n*-переходов по периферии [11]. Регулярная структура пор, использованная нами, позволяет получить хорошо контролируемые пористые слои с одинаковой толщиной стенок, что при введении источника диффузии во внутреннюю поверхность пор обеспечивает равномерное легирование пористого слоя (рис. 1, *c*). Для сквозного легирования стенок акцепторной примесью бора требуется перекрытие диффузионных областей в горизонтальной плоскости и выравнивание диффузионного фронта вблизи нижней части пор. Если глубина *p-n*-перехода в моно-Si  $x$ , то для смыкания границ *p-n*-переходов вокруг пор требуется, чтобы

$$x_{j\min} = \frac{1}{2} (\sqrt{2a} - d),$$

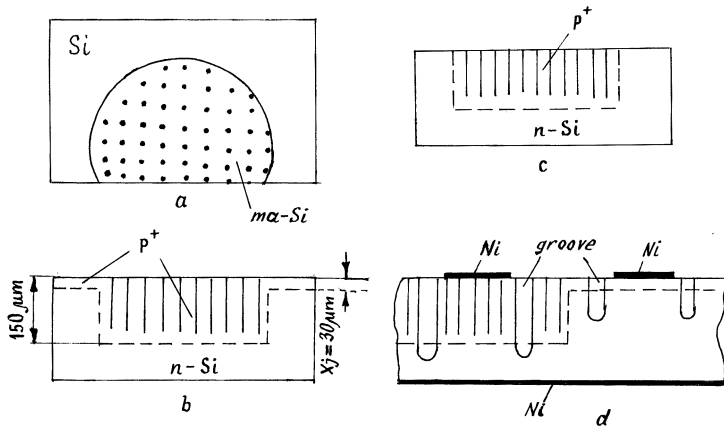
т.е. для наших образцов  $x_{j\min} = 16.2 \mu\text{m}$ . Следует обратить внимание, что при изменении масштаба всей структуры, например, уменьшения  $a$

и  $d$  при неизменном отношении  $d/a$ , глубина  $x_j$  может быть снижена, а свойства материала сохранены, т.к. пористость остается прежней. Например, при  $a = 3 \mu\text{m}$  и  $d = 1 \mu\text{m}$   $x_{j\text{min}} = 1.62 \mu\text{m}$ , и для получения  $p$ - $n$ -перехода такой глубины температура и длительность диффузии могут быть значительно снижены.

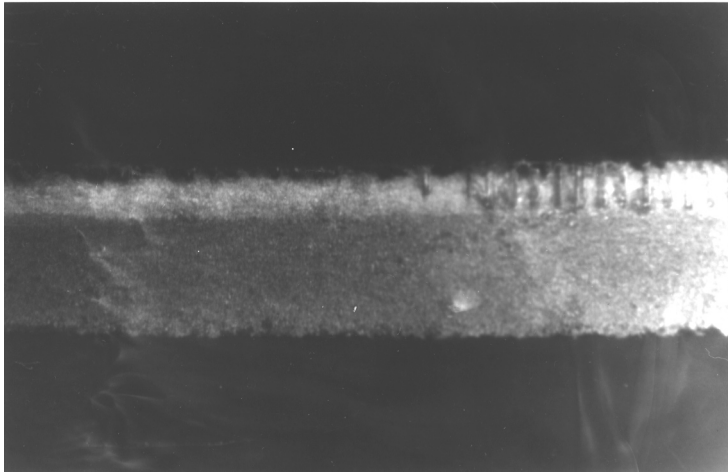
## Диффузия бора

В наших экспериментах проводилось легирование  $ma$ -Si бором из 1% спиртового раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $T = 1250^\circ\text{C}$  в течение 3 часов на глубину в области монокристалла  $x_j = 30 \mu\text{m}$ , что почти в 2 раза превышает  $x_{j\text{min}}$ . Это позволило получить в  $ma$ -Si  $p$ - $n$ -переход с глубиной  $150 \mu\text{m}$  (см. рис. 2). Окрашивание поперечного шлифа показало, что граница  $p$ - $n$ -перехода горизонтальна как в области, где поры попадают в плоскость сечения, так и между рядами (см. рис. 3).

Измерения удельного сопротивления проводились четырехзондовым методом в пористой и монокристаллической областях сразу после диф-



**Рис. 2.** Схематическое изображение структуры образца: а) вид сверху; в центральной части протравлены глубокие поры; б) поперечное сечение; в) поперечное сечение после шлифовки сверху слоя толщиной  $35 \mu\text{m}$ ; д) структуры для измерения параметров  $p$ - $n$ -перехода на монокристаллическом и макропористом Si.



**Рис. 3.** Изображение в оптическом микроскопе поперечного сечения образца *ma*-Si, легированного бором, после выявления *p*–*n*-перехода. . . (*p* — область имеет более светлую окраску). В левой части снимка поры не попадают в плоскость шлифа, однако видно образование глубокого *p*–*n*-перехода.

фузии (рис. 2, *a* и *b*) и после сошлифовки *p*-слоя в монокристаллической области (рис. 2, *c*). Полученные значения приведены в таблице, где среднее удельное сопротивление слоя  $\bar{\rho} = R_S \cdot x_j$ , а соответствующее ему значение средней концентрации бора  $\bar{N}_B$  приведено из известных данных для однородно легированного моно-Si [12]. В областях с порами и без пор были изготовлены *p*–*n*-переходы с вертикальными стенками, полученными механической шлифовкой кольцеобразной канавки, и Ni контактами (рис. 2, *d*). С помощью этих структур были измерены времена жизни дырок  $\tau_p$  методом Лэкса. В таблице приведены значения  $\tau_p$ ,

Параметры слоев, полученных диффузией бора

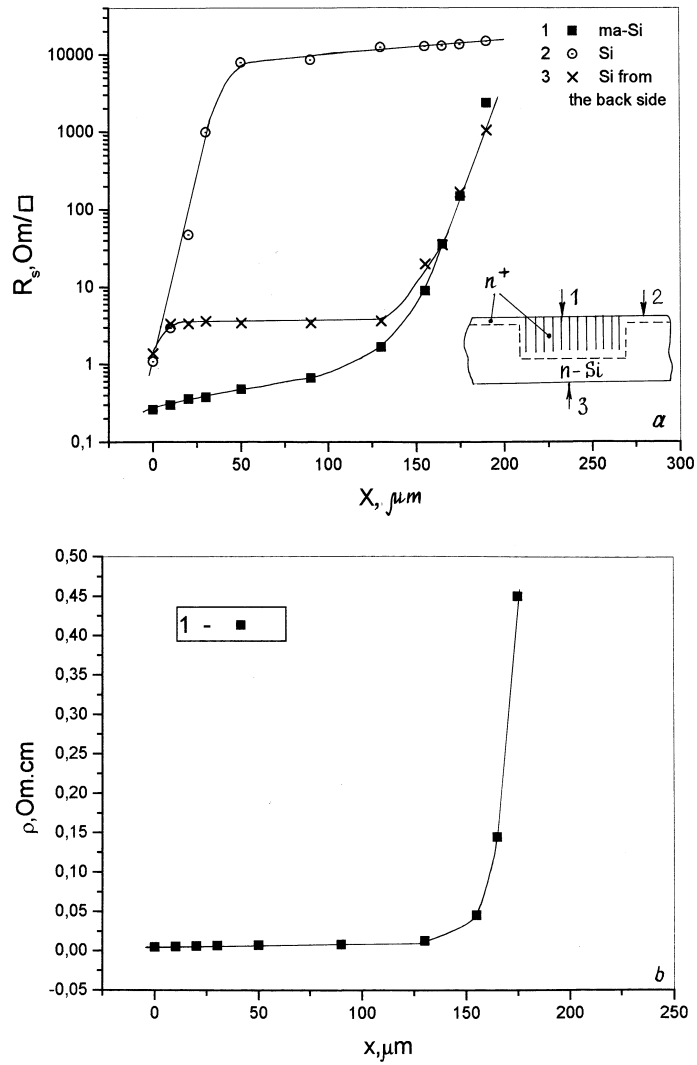
		$R_s, \text{Om}/\square$	$\rho, \text{Om} \cdot \text{cm}$	$N_B, \text{cm}^{-3}$	$\tau_p, \mu\text{s}$
После диффузии	моно-Si	0.261	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{20}$	8
После диффузии	<i>ma</i> -Si	0.168	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{19}$	4
После удаления $35 \mu\text{m}$	<i>ma</i> -Si	0.470	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{19}$	

измеренные при переключении с прямого тока  $I_j = 100$  мА на обратный  $I_r = 50$  мА соответственно в области моно- и  $ma$ -Si. Из таблицы видно, что  $\bar{\rho}$  легированного  $ma$ -Si несколько выше, чем моно-Si, однако имеет достаточно низкое для многих применений значение, а  $\tau_p$  несколько меньше.

## Диффузия фосфора

Диффузия фосфора в  $ma$ -Si с глубиной пор  $l = 165$   $\mu\text{m}$  осуществлялась из 10% спиртового раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $1240^\circ\text{C}$  в течение 5 часов ( $x_j = 25$   $\mu\text{m}$ ). На рис. 4, *a* приведено распределение поверхностного сопротивления  $R_s$  по глубине, полученное в результате послойной шлифовки образца со стороны пор. Измерения проводились в областях 1, 2 и 3, обозначенных на вставке. Отметим, что шунтирующим влиянием нижнего слоя  $n$ -Si при анализе результатов измерений в областях 1 и 2 можно пренебречь, т.к. его сопротивление на несколько порядков превышает сопротивление диффузионного слоя. Из рисунка видно, что влияние  $n^+$ -слоя в области монокристаллического материала 2 заканчивается при  $x \approx 50$   $\mu\text{m}$ , в то время как для области  $ma$ -Si 1 это  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ . Оценка удельного сопротивления легированного фосфором  $ma$ -Si, сделанная по формуле  $\bar{\rho} = R_s \cdot (l + x_j - x) = R_s \cdot (190 - x) \cdot 10^{-4}$  Ом  $\cdot$  см, приведена на рис. 4, *b*. Из полученной зависимости видно, что  $\bar{\rho}$  остается на низком уровне до значений  $x$ , соответствующих глубине пор.

Стандартной подложкой для формирования биполярных приборов является структура с сильно легированным толстым  $n^+$ -слоем. Роль последнего — уменьшить толщину базы, и тем самым, сопротивление, последовательно включенное с  $p$ - $n$ -переходом. Обычно такая  $n$ - $n^+$ -структура изготавливается путем эпитаксиального наращивания либо тонкого  $n$ -Si на сильно легированную подложку, либо толстого  $n^+$ -слоя на монокристаллический Si, который впоследствии утоньшается ("обращенные" эпитаксиальные структуры). Используя глубокое легирование  $ma$ -Si донорной примесью, можно заменить существующую эпитаксиальную технологию изготовления  $n$ - $n^+$ -структур диффузионной. Измерения  $R_s$  в области 3 (рис. 4, *a*) демонстрируют эффективное снижение сопротивления с помощью созданного таким образом слоя. В силу низкой пористости  $ma$ -Si такая подложка должна обладать хорошей механической прочностью, а вопрос совместимости такой техноло-



**Рис. 4.** Распределение удельного сопротивления в разных областях образца после диффузии фосфора: *a* — поверхностное сопротивление, *b* — объемное в области с порами.

гии с другими операциями по изготовлению приборов может быть решен путем маскирования внутренней поверхности пор термическим окислом. Есть основания полагать, что замена сложных и экологически вредных процессов эпитаксии относительно простыми процессами травления и диффузии окажется экономически целесообразна.

## Выводы

Таким образом, мы убедились, что замена монокристаллического кремния макропористым позволяет значительно увеличить толщины диффузионных слоев при незначительном изменении свойств материала и может быть использована для формирования приборных структур, в частности, в  $n-n^+$ -структурах для изготовления  $n^+$ -слоя большой толщины.

Работа финансировалась по Программе поддержки научных школ РФФИ и Программе "Физика твердотельных наноструктур" Миннауки.

## Список литературы

- [1] *Lehman V., Foll H.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 653.
- [2] *Lehmann V.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 2836.
- [3] *Lehmann V.* // Thin Solid Films. 1995. V. 255. P. 1.
- [4] *Lehmann V., Gruning* // Thin Solid Films. 1997. V.297. P. 13.
- [5] *Gruning U., Lehmann V., Ottow S., Bush K.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 747.
- [6] *Gruning U., Lehmann V., Ottow S., Bush K.* // Thin Solid Films. 1996. V. 276. P. 151.
- [7] *Birner A., Gruning U., Ottow S., Schneider S., Muller F., Lehmann V., Foll H., Gosele U.* // Phys. Stat. Solidi A. 1998. V. 165 (1). P. 111.
- [8] *Aristov V.V., Starkov V.V., Shabel'nikov, Kusnetsov S.M., Ushakov A.P., Grigoriev V.V., Tseitlin V.M.* Opt. Commun. 1999. V. 161. P. 203.
- [9] *Rossi A.M., Amato G., Boarino L., Novero C.* E-MRS Spring Meeting. Book of Abstracts, 1999, Strasbourg, abstract I-I. 11.
- [10] *Lehmann V., Honlein W., Reisinger H., Spitzer A., Wendt H., Willer Y.* // Thin Solid Films. 1997. V. 297. P. 321.
- [11] *Amato G., Boarino L., Brunetto N., Turnaturi M.* // Thin Solid Films. 1997. V. 297. P. 321.
- [12] *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. М., Энергия, 1973. 656 с.