

06.1;06.2;12

## Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно–Имаи

© С.П. Зимин, М.Н. Преображенский, Д.С. Зимин

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
Институт микроэлектроники РАН, Ярославль

Поступило в Редакцию 14 июля 1999 г.

Показано, что процесс формирования пористого кремния на анодной стороне кремниевой пластины при использовании метода жидкостного контакта сопровождается образованием модифицированного слоя на катодной стороне. Тонкий модифицированный слой обладает пористой структурой и может иметь толщину до нескольких микрон. Пористый слой на катодной стороне, в отличие от основного слоя пористого кремния, характеризуется высокой электропроводностью. Обнаружено наличие платины и родия по всей толщине исследуемого слоя. Описаны возможные области применения модифицированного слоя.

Пористый кремний (ПК) является перспективным материалом опто-, микро- и нанoeлектроники. Уникальные свойства пористых слоев позволяют создавать на их основе приборы различного назначения: излучатели, фотоприемники, мембраны, химические и биологические сенсоры, фотонные кристаллы и т. д. [1]. Каждый такой прибор должен содержать пористый слой с определенными структурными параметрами. Поэтому разработка технологических приемов получения ПК с заданными свойствами является в настоящее время очень актуальной. Пористые кремниевые слои обычно формируются при помощи анодной электрохимической обработки кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты. Одним из методов получения пористой структуры является метод жидкостного контакта Унно–Имаи [2], в котором кремниевая пластина устанавливается между двумя платиновыми электродами. Принципиальная схема процесса показана на рис. 1. Фторопластовая ванна содержит два независимых объема для электролита, в каждом из которых находится платиновый электрод. При подаче напряжения на электроды на анодной стороне пластины формируется пористый слой, свойства

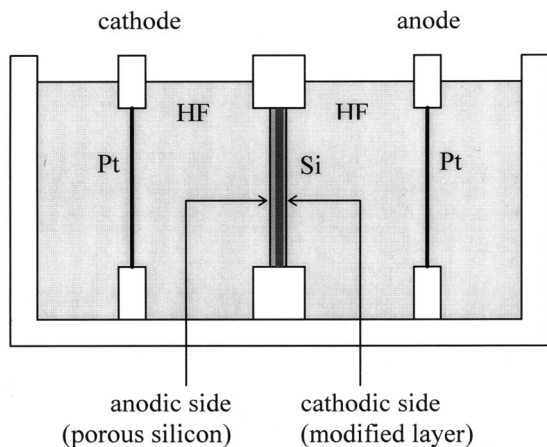
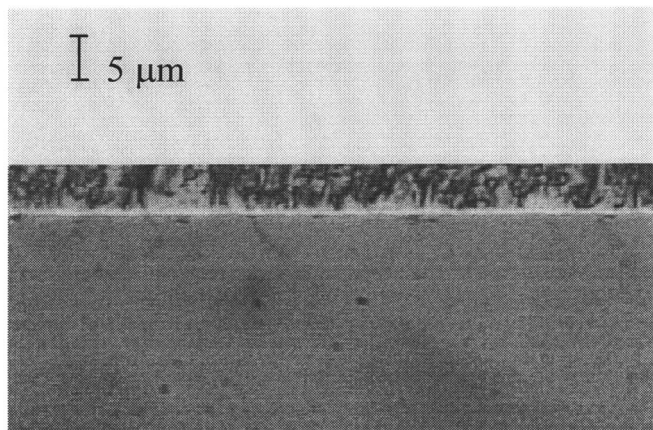


Рис. 1. Электролитическая ячейка метода Унно–Имаи.

которого зависят от состава электролита, режимов анодирования, типа легирующей примеси и т.д. Процессы на обратной стороне пластины практически не изучены. В [3] при описании различий на анодной и катодной сторонах пластины Фолем отмечалось, что на катодной стороне кремний инертен и здесь не происходит никаких интересных явлений. Однако наши эксперименты показали, что такое утверждение не всегда является верным и при определенных условиях в катодном режиме происходят существенные изменения приповерхностного слоя кремния.

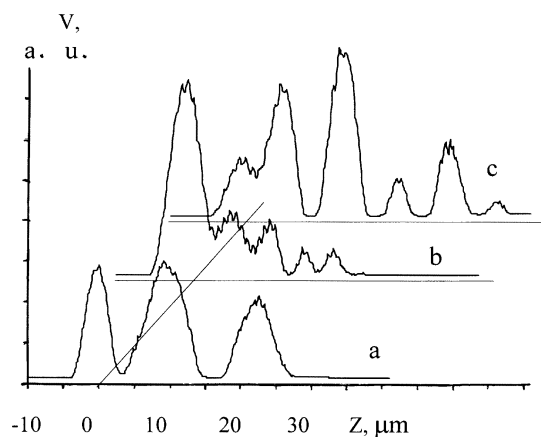
В качестве исходных подложек были использованы сильно легированные бором ( $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ ) или сурьмой ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ) пластины кремния с ориентацией (111). Электроды были выполнены из сплава Pt–Rh, плотность тока анодирования ( $j$ ) в электролитах на основе HF варьировалась в пределах  $5\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$ , времена обработки ( $t$ ) изменялись от 5 до 60 min. При этом на рабочей (анодной) стороне пластины происходило традиционное образование слоя ПК толщиной  $10\text{--}150 \mu\text{m}$ , а на катодной стороне было замечено формирование тонкого слоя модифицированного кремния. Этот слой при больших плотностях тока и при больших временах обработки может достигать толщины  $1\text{--}7 \mu\text{m}$



**Рис. 2.** Типичная микрофотография модифицированного слоя на катодной стороне кремниевой пластины.

и хорошо наблюдается на сколе пластины в оптический микроскоп (рис. 2).

Исследования кристаллической структуры модифицированного слоя были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в излучении кобальтового источника. На рентгенограммах не было обнаружено никаких новых фаз и регистрировались только рефлексы кремния, соответствующие ориентации (111). Это свидетельствует о том, что модифицированный слой сохраняет кремниевую монокристаллическую основу. Изучение химического состава слоя на катодной стороне пластины было проведено на Оже-спектрометре РНИ-660 и масс-спектрометре САМЕСА IMS4F. Результаты измерения профиля различных элементов показали, что распределение кремния является постоянным по всей толщине модифицированного слоя и не изменяется при переходе за его границу в глубь кремниевой подложки. Модифицированный слой оказался обогащенным кислородом и углеродом, которые имели однородное распределение по толщине слоя. Характерным явилось наличие в объеме изучаемого слоя большого количества атомов платины и родия, содержание которых на поверхности достигало в сумме 3 атомных процентов и незначительно уменьшалось по направлению к



**Рис. 3.**  $V(z)$ -кривые для исходного кремния (*a*), пористого кремния на анодной стороне (*b*) и модифицированного слоя на катодной стороне (*c*). Кремний легирован сурьмой,  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 60 \text{ min}$ .

подложке. Отметим, что для слоя ПК на анодной стороне пластины благородные металлы в объеме пористого материала отсутствовали, а на поверхности находились в ничтожно малых количествах. Результаты данных экспериментов позволяют высказать предположение о пористой структуре модифицированного слоя. Это основывается, во-первых, на сохранении монокристаллической структуры слоя, что характерно для пористого кремния с невысокой пористостью. Во-вторых, количество кислорода и углерода в модифицированном слое, а также профиль распределения этих элементов оказались практически такими же, как в пористом кремнии на анодной стороне подложки. В-третьих, проникновение ионов Pt и Rh в кремний на глубину нескольких микрон в процессе электрохимической обработки возможно объяснить только наличием развитой сети и микропор.

Для подтверждения гипотезы о пористой структуре модифицированного слоя были проведены измерения  $V(z)$ -кривых на акустическом микроскопе ELSAM. Известно, что скорость поверхностной рэлеевской волны, определяемая из  $V(z)$ -кривых, находится в строгой зависимости от величины пористости ПК [4]. На рис. 3 приведены  $V(z)$ -кривые

для исходного кремния, пористого кремния на анодной стороне и модифицированного слоя, измеренные на одной и той же структуре при частоте излучения 1 GHz. Значение координаты  $z$  отсчитывалось от поверхности и соответствовало перемещению акустической линзы по направлению к образцу. Скорость поверхностной волны, рассчитанная из этих кривых по формулам [5], для кремния составила 4750 m/s, что хорошо согласуется с литературными данными. Значение скорости поверхностной волны для пористого слоя на анодной стороне равнялось 3180 m/s, что по данным работы [4] соответствует пористости ПК 35% и совпадает с независимыми результатами определения пористости из гравиметрических измерений. Скорость поверхностной волны для модифицированного слоя составила 3880 m/s, свидетельствуя о пористой структуре изучаемого слоя с величиной пористости 20%. Таким образом, обнаруженный на катодной стороне пластины модифицированный слой является не чем иным, как тонким слоем пористого кремния с другими структурными характеристиками.

Образование модифицированного пористого слоя на катодной стороне пластины может быть объяснено следующим образом. В работах Лемана [6] на примере электролитических ячеек для кремниевых пластин с алюминиевым контактом на нерабочей стороне было показано, что порообразование может происходить не только в анодном режиме, но и при небольших смещениях в катодном режиме. В методе жидкостного контакта Унно–Имаи напряжение, подаваемое на электроды, перераспределяется между всеми элементами электролитической ячейки. При этом на катодной стороне пластины при достижении режимов, описанных в [6], могут возникать условия для осуществления процессов порообразования. Необходимо отметить, что пористый слой на катодной стороне пластины эффективно формируется на пластинах с высоким уровнем легирования и практически отсутствует на высокоомном кремнии.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о возможности формирования двухсторонней пористой структуры на сильно-легированных кремниевых пластинах при использовании метода Унно–Имаи. Наряду с получением пористого кремния на анодной стороне пластины происходит формирование тонкого пористого слоя на катодной стороне. Основным отличительным свойством пористого слоя на катодной стороне является наличие атомов благородных металлов в объеме слоя. В результате этого при достаточно высоких значениях

удельного сопротивления для основного слоя ПК удельное сопротивление слоя на катодной стороне практически не отличается от удельного сопротивления исходных кремниевых пластин. Это позволяет решать задачи по формированию омических контактов с малыми переходными сопротивлениями как к пористым слоям, так и ко всей структуре. Величины удельного переходного сопротивления алюминиевых контактов к модифицированному слою оказались на порядок ниже по сравнению с контактом алюминий–кремний. Кроме этого, на поверхности модифицированного слоя существенно изменяются условия роста металлических пленок, что показано на примере алюминиевой металлизации в [7].

Работа выполнена в рамках гранта Минобразования РФ (шифр гранта 98–8–4.3–231) при поддержке международной соросовской программы образования в области точных наук (гранты d99–633, s99–496).

Авторы признательны Э.Ю. Бучину за полезные консультации, В.К. Смирнову за проведение элементарного анализа и В.В. Наумову за измерение рентгеновских дифрактограмм.

## Список литературы

- [1] *Porous Semiconductors — Science and Technology / Materials of the International Conference*. Mallorca, Spain, 1998. 260 p.
- [2] *Imai K., Unno H.* // IEEE Trans. on Electron. Dev. 1984. V. ED-31. P. 297–302.
- [3] *Foll H.* // Appl. Phys. A. 1991. V. 53. P. 8–19.
- [4] *Da Fonseca R.J.M., Saurel J.M., Foucaran A.* et al. // Thin Solid Films. 1995. V. 225. P. 155–158.
- [5] *Weiglein R.D.* // IEEE Trans. 1985. SU-32 (2). P. 225–234.
- [6] *Lehmann V.* // J. Electrochem Soc. 1993. V. 140. P. 2836–2843.
- [7] *Зимин С.П., Преображенский М.Н., Зимин Д.С.* // Материалы V международной конференции "Высокие технологии в промышленности России". М., 1999. С. 225–229.