

Краевой эффект при электрохимическом травлении кремния

© Е.В. Астрова[¶], А.А. Нечитайлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

На примере получения макропор в кремнии *n*- и *p*-типа проводимости анализируются особенности электрохимического травления вблизи границы, отделяющей область соприкосновения пластины с электролитом. Показано, что краевой эффект, заключающийся в ускоренном травлении кремния на краю с маской, зависит от геометрических параметров ячейки и имеет общие закономерности как при травлении *n*-Si с подсветкой обратной стороны пластины, так и при травлении *p*-Si без подсветки. Предлагаются методы устранения краевого эффекта.

PACS: 82.45.Vp, 81.05.Rm, 82.47.-a, 82.45.Fk, 82.47.Gh

1. Введение

Метод получения глубоких макропор в кремнии с помощью электрохимического травления [1] находит все более широкое применение в разных областях техники [2,3], среди которых в последнее время появились электроды микротопливных элементов [4–8]. Наиболее распространенным вариантом ячейки для травления является ячейка, в которой электролит соприкасается лишь с частью поверхности образца, ограниченного уплотнительным кольцом, а анодное напряжение прикладывается к обратной стороне кремниевой пластины. Зачастую на границе между пористой областью и защищенной от электролита поверхностью кремния наблюдается так называемый краевой эффект, который проявляется в образовании углубления в виде канавки или области с более высокой пористостью. Краевой эффект негативно влияет на качество получаемого электрода, приводя к нарушению однородности пористого слоя, локальному снижению прочности, которое может приводить к выпадению из образца пористой части. В предшествующих работах появление краевого эффекта в результате ускоренного травления кремния на границе с маской из Si_3N_4 связывалось с механическими напряжениями в пленке нитрида [9]. Краевой эффект хорошо известен в гальванотехнике, где концентрирование тока на краях и выступах детали препятствует получению равномерного покрытия. Неоднородность в распределении тока в этом случае обусловлена растеканием его в электролите, имеющем более высокое сопротивление, чем электроды. При травлении полупроводников соотношение между удельным сопротивлением электролита и электрода может быть самым разным, что делает существенной роль электрода в картине распределения электрического поля. Влияние латерального падения напряжения в тонкой кремниевой пластине на неоднородность фронта травления в образце с кольцевым контактом было рассмотрено в работе [10]. Ранее сообщалось, что при получении макропор в процессе фотоанодирования *n*-Si образования канавки на

краю пористой области можно избежать, если диаметр окна для света с обратной стороны пластины сделать немного меньше, чем диаметр области, контактирующей с электролитом [11]. В настоящей работе проведено более детальное исследование краевого эффекта в кремнии как *n*-, так и *p*-типа проводимости, изучены условия и причины его появления. Установленные общие закономерности позволили предложить простые методы устранения нежелательного краевого эффекта.

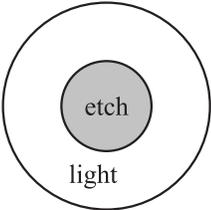
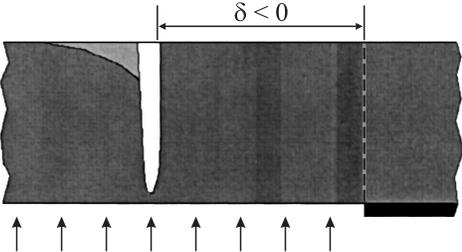
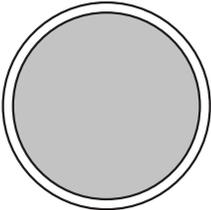
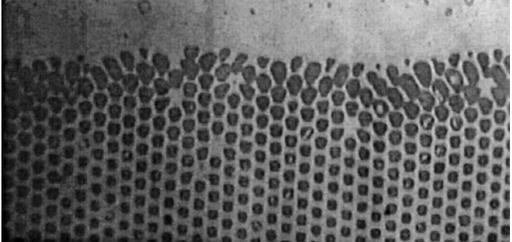
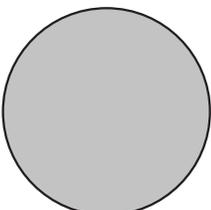
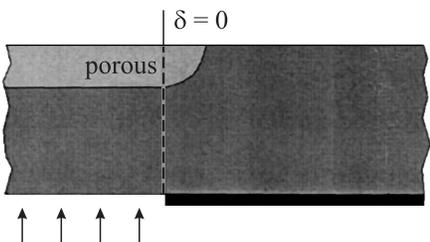
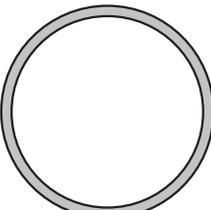
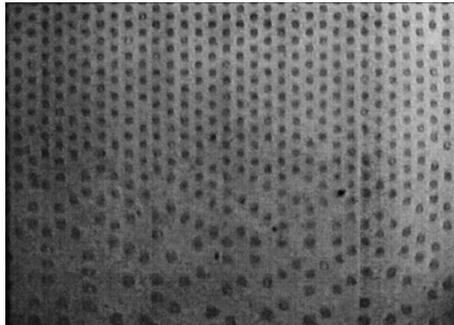
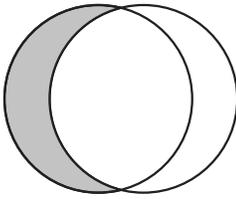
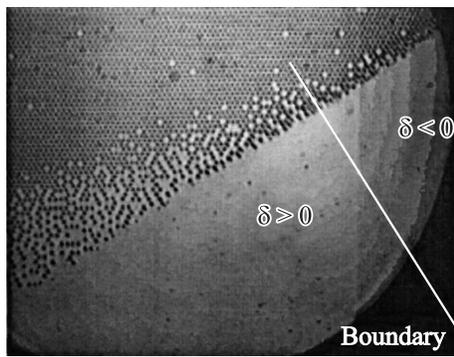
2. Экспериментальные данные

2.1. *n*-Si

Для экспериментов использовали пластины кремния *n*-типа проводимости, полученные методом Чохральского с удельным сопротивлением 5–20 Ом·см, толщиной 380–400 мкм, ориентированные в плоскости (100). На обратной стороне пластины по всей площади создавался омический контакт в виде тонкого n^+ -слоя. Лицевая поверхность пластин была либо полированной (на ней формировались самоорганизующиеся поры), либо структурированной, т.е. имела затравочные ямки, с помощью которых получалась упорядоченная решетка пор. Травление проводили в электролите на основе водного раствора плавиковой кислоты концентрации 4–6% (масс). Необходимые для растворения кремния дырки генерировались путем подсветки обратной стороны пластины; дырки диффундировали к слою объемного заряда на границе Si–электролит и доставлялись полем этого слоя к лицевой поверхности. Время травления составляло 3–5 ч, глубина макропор 150–200 мкм. Среднюю по пластине плотность тока (6–12 мА/см²) уменьшали в процессе травления, чтобы компенсировать истощение электролита и сохранить неизменным по глубине диаметр пор. Необходимую плотность тока поддерживали путем изменения интенсивности подсветки при постоянном потенциале на кремнии, отвечающем току насыщения на полярографической кривой ячейки (0.5–1.5 В). Анодирование проводили при температуре 20°C. После травления поры вскрывали путем шлифовки и поли-

[¶] E-mail: east@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Эксперименты по анодированию *n*-Si с подсветкой обратной стороны пластины

№	Диаметр окон	Схема эксперимента	Результат	
			Описание	Схема поперечного сечения или микрофотография обратной стороны пластины после вскрытия пор
1n	$D_l = 16 \text{ мм}$ $D_f = 10 \text{ мм}$ $D_l \gg D_f$ $\delta < 0$		Ярко выраженный краевой эффект в виде канавки шириной около 1–2 мм по краю пористой области. Практически весь ток травления вытеснен в область канавки, травление в центральной части образца отсутствует.	
2n	$D_l = 23 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta < 0$		Травление по всей площади, краевой эффект в виде канавки или большей плотности пор на краю. Для образцов с затравочными ямками краевой эффект выражается в увеличении диаметра пор.	
3n	$D_l = 20 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta = 0$		Травление по всей площади, краевой эффект практически отсутствует.	
4n	$D_l = 18 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta > 0$		Травление по всей площади, краевой эффект отсутствует. Плотность и глубина пор в кольце шириной δ несколько меньше, чем на остальной площади.	
5n	Область генерации дырок смещена относительно области травления: слева $\delta > 0$ справа $\delta < 0$		В правой части заметен краевой эффект в виде пор большего диаметра, слева в виде более редких пор. На границе при переходе δ через 0 имеет место изменение плотности и диаметра пор.	

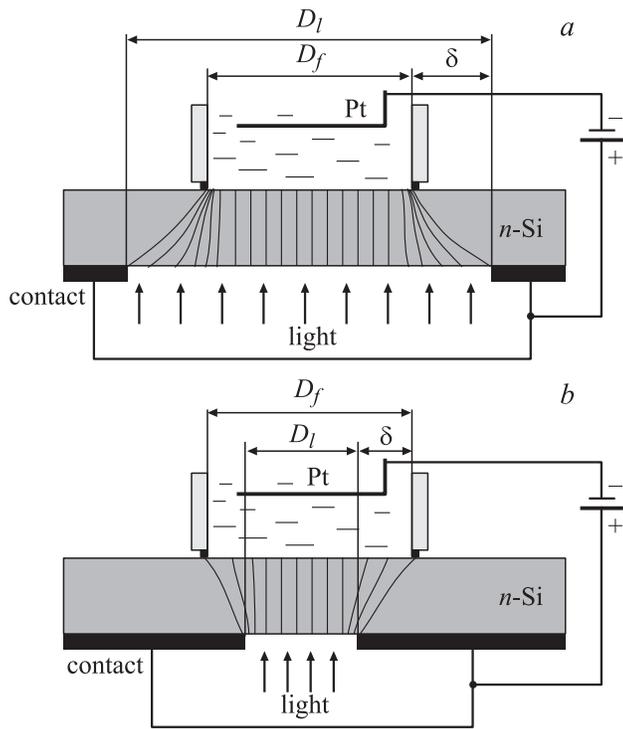


Рис. 1. Схема ячейки для анодного травления n -Si и распределение силовых линий поля в подложке: a — $D_f < D_l$, b — $D_f > D_l$.

ровки обратной стороны пластины или раскалывали перпендикулярно поверхности. Морфологию пор и наличие краевого эффекта изучали с помощью оптической микроскопии на поперечном сечении электродов и их обратной поверхности. На рис. 1 показана схема анодирования пластины n -Si с кольцевым электрическим контактом и окном для подсветки. При этом возможными переменными параметрами являются диаметр окна подсветки с обратной стороны пластины D_l и диаметр окна, открытого электролиту с лицевой стороны D_f . В экспериментах варьировались диаметры и относительное положение окна подсветки и окна травления. Область, где контакт с электролитом и проекция окна подсветки на лицевую поверхность пластины не перекрывались между собой, имела ширину δ . В случае круглых окон с обеих сторон пластины с совпадающими центрами — это кольцо шириной $\delta = (D_f - D_l)/2$. Таким образом, величина δ может быть положительной или отрицательной. Полученные результаты сведены в табл. 1, из которой видно, что размеры и взаимное расположение области контакта с электролитом и окна подсветки определяют профиль и морфологию пористого слоя вблизи края маски, защищающей поверхность Si от электролита. Если $\delta < 0$, то на краю имеет место локальное увеличение пористости или образование углубления, если $\delta > 0$, то пористость вблизи границы, наоборот, уменьшается. В образце $5n$ окна смещены друг относительно друга, в результате чего на одном и том

же образце слева имеется область, где $\delta > 0$, а справа область, где $\delta < 0$. Соответственно по обе стороны от границы $\delta = 0$ наблюдается разная плотность макропор.

2.2. p -Si

Для получения макропористых слоев использовались пластины p -Si 20 и 400 Ом·см толщиной 400 и 300 мкм соответственно, ориентированные в плоскости (100), а также эпитаксиальные структуры p/p^+ , в которых толщина верхнего слоя с $\rho = 20$ Ом·см и подложки с $\rho = 0.01$ Ом·см были одинаковыми и составляли по 100 мкм каждая. Травление проводили в 4–40% (масс) растворе плавиковой кислоты в диметилформамиде при средней плотности тока 6–18 мА/см² в гальваностатическом режиме без подсветки. Вместо светового окна с обратной стороны пластины использовали сплошной металлический контакт диаметром D_c , формируемый внутри окна в двуокиси кремния (рис. 2). Для этого кремниевую пластину предварительно окисляли, вскрывали окно нужного диаметра в пленке SiO₂ и наносили Ga–In-эвтектику. Таким образом, становилось возможным регулировать не только диаметр контакта пластины с электролитом, но и диаметр электрического контакта, по существу эквивалентного окну подсветки в случае n -Si. Аналогично геометрии для n -Si ширина кольца, где область электролита и проекция контакта на лицевую поверхность пластины не перекрываются между собой, равна $\delta = (D_f - D_c)/2$. С обратной стороны пластин с высоким $\rho = 400$ Ом·см создавался тонкий < 1 мкм сильно легированный p^+ -слой. Так что в этом случае контакт к обратной стороне пластины был равен

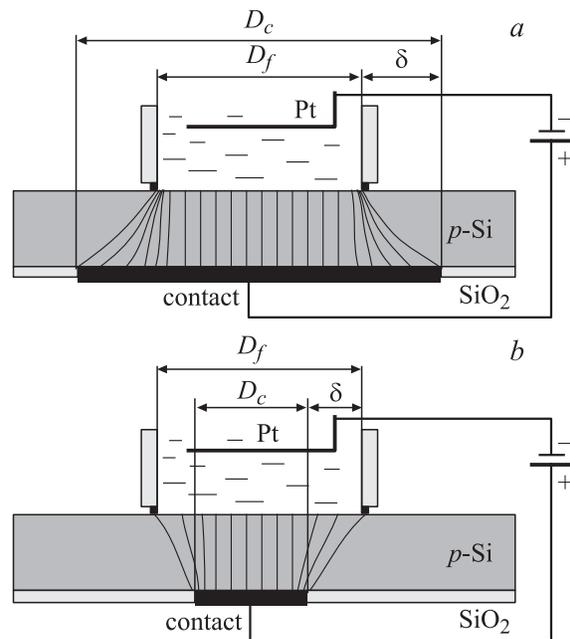


Рис. 2. Схема ячейки для анодного травления p -Si и распределение силовых линий поля в подложке: a — $D_f < D_c$, b — $D_f > D_c$.

Таблица 2. Эксперименты по анодированию p -Si

№	Диаметр окон	ρ_{Si} , Ом·см	Результат	
			Описание	Схема поперечного сечения
1p	$D_c = 23$ мм $D_f = 16$ мм $\delta < 0$	20	Травление макропор по всей площади, краевой эффект в виде ускоренного травления на краю.	
2p	$D_c = 6$ мм $D_f = 10$ мм $\delta > 0$	20	Равномерное травление макропор по всей площади. При этом область кольца δ также покрыта макропорами уменьшающейся глубины.	
3p	$D_c = 23$ мм $D_f = 16$ мм $\delta < 0$	Эпитаксиальная структура 100КДБ20/100КДБ0.01	Травление макропор по всей площади, краевой эффект в виде ускоренного травления на краю менее выражен.	
4p	$D_c = 30$ мм $D_f = 16$ мм $\delta < 0$	400	Ярко выраженный краевой эффект в виде глубокой канавки шириной около 1–2 мм. Практически весь ток травления вытеснен в область канавки, травление по площади отсутствует.	

площади всего образца. В табл. 2 сведены результаты, полученные для p -Si. Из таблицы видно, что вблизи края маски фронт травления заглубляется в случае $\delta < 0$ и уменьшается по глубине при $\delta > 0$ аналогично тому, как это происходит на n -Si.

3. Обсуждение результатов

Полученные данные говорят о том, что при несовпадении диаметра окна для электролита с диаметром окна для света или омического контакта с обратной стороны p -Si, на границе контакта кремниевой пластины с электролитом происходит локальное изменение плотности тока травления. Явление носит общий характер как при травлении с подсветкой кремния n -типа проводимости,

так и при травлении p -Si без дополнительной подсветки. Увеличение плотности тока имеет место, когда освещаемая область в n -Si или омический контакт в p -Si превышают размеры окна со стороны электролита $D_l > D_f$ или $D_c > D_f$. Это приводит к ускоренному травлению на краю с заглублением фронта (эксперименты 1n, 1p и 3p из табл. 1 и 2), увеличению плотности или диаметра макропор (2n) и переходу к режиму электрополировки с образованием канавки (1n, 1p, 4p). При обратном неравенстве $D_l < D_f$ или $D_c < D_f$ на краю маски происходит уменьшение плотности тока, что выражается в том, что макропоры разрежены (4n) или их глубина уменьшается по мере приближения к краю пористой области (2p). Это происходит из-за искривления силовых линий электрического поля вблизи краев маски, которые

в одном случае сгущаются (рис. 1, *a* и 2, *a*), а в другом — становятся реже (рис. 1, *b* и 2, *b*). Значительное превышение освещаемой площади над площадью контакта с электролитом $D_l \gg D_f$ (номер 1*n* в табл. 1) приводит к концентрации большого числа фотодырок на краю области травления. Локальная плотность тока, по всей видимости, превышает критическое значение j_{PS} [2] и процесс переходит из режима порообразования в режим полировки с образованием углубления. Аналогичная геометрия $D_c \gg D_f$ в случае высокоомной подложки *p*-типа (4*p*, табл. 2) приводит к появлению глубокой канавки и тоже отсутствию пористого слоя в центральной части образца. В эпитаксиальной структуре 3*p* краевой эффект менее выражен, чем в образце 1*p*, за счет того, что верхний слой с тем же ρ в несколько раз тоньше. Это приводит к меньшему искривлению силовых линий поля на границе маски. Эксперименты показывают, что определяющую роль в краевом эффекте играет кремниевая подложка.

4. Заключение

Таким образом, краевые эффекты при электрохимическом травлении *n*-Si и *p*-Si имеют одну и ту же причину, заключающуюся в искривлении силовых линий электрического поля и изменении вследствие этого локальной плотности тока на краю маски. Этот эффект имеет место как при травлении *n*-Si с генерацией дырок посредством подсветки обратной стороны пластины, так и в случае *p*-Si, где поток дырок обусловлен наличием омического контакта с обратной стороны пластины. Эффективным средством борьбы с ускоренным травлением на краю маски являются правильные размеры и расположение окна для электролита с лицевой стороны образца относительно окон для света или контакта с обратной стороны так, чтобы проекция последних на лицевую поверхность образца вписывалась в область контакта с электролитом. Полученные закономерности также могут быть распространены и на другие полупроводники.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] V. Lehmann, H. Föll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [2] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Germany, Wiley-VCH, 2002).
- [3] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng. R*, **39**, 93 (2002).
- [4] A. Homa. *Latest Developments and Performance of Silicon-Based DMFCs*. Presentation at Small Fuel Cells Conference (April 3, 2006). www.neahpower.com

- [5] L. Ohlsen. *Extended Abstracts of the 4th Int. Conf. Porous Semiconductors — Science and Technology* (Cullera-Valencia, Spain 14–19.03.2004), ed. by L. Canham, A. Nissiopoulou and V. Parkhutik, Abstract I-3.
- [6] D. Marsacq. *A new generation of electrochemical micro-generators*. <http://www.cea.fr/gb/publications/Clefs50/pdf/094a095marsacq-gb.pdf>
- [7] В. Старков, А. Редькин, С. Дубонос. *Письма ЖТФ*, **32** (2), 67 (2006).
- [8] Е.В. Астрова. *Тез. докл. Росс. конф. „Физические проблемы водородной энергетики“* (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб., 2004) с. 28.
- [9] M. Christophersen, P. Merz, J. Quenzer, J. Carstensen, H. Föll. *Phys. Status Solidi A*, **182** (1), 561 (2000).
- [10] А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова. *Письма ЖТФ*, **33** (16), 19 (2007).
- [11] Е.В. Астрова, А.Д. Ременюк, А.Г. Ткаченко, И.Л. Шульпина. *Письма ЖТФ*, **26** (24), 31 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Boundary effect under electrochemical etching of silicon

E.V. Astrova, A.A. Nechitailov

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The peculiarities of electrochemical etching of silicon in the vicinity of the electrolyte window border are analyzed on the example of macropore etching mode. It has been shown that the boundary effect, that can appear as an enhanced etching at the mask periphery, depends on the cell geometric parameters and has common features under etching both of *n*-Si illuminated from the back side of the wafer and of *p*-type silicon without illumination. Methods to eliminate the boundary effect are suggested.