

# Электрохимическое травление макропор в кремнии с щелевыми затравками

© Е.В. Астрова<sup>¶</sup>, А.А. Нечитайлов

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

(Получена 8 октября 2007 г. Принята к печати 15 октября 2007 г.)

Исследованы особенности формирования макропор в *n*-Si с щелевыми затравками на поверхности. Установлено, что линейные центры нуклеации, в отличие от точечных, формируют наполовину упорядоченную решетку пор: вдоль щелей поры зарождаются случайным образом в процессе самоорганизации, поперек щелей — следуют заданному периоду *a*. Среднее расстояние между порами вдоль щелевой линии зависит от *a*, уменьшаясь при его возрастании. Выбирая оптимальные значения *a* и плотности фототока травления, можно добиться слияния отдельных пор в единую канавку и получить периодическую структуру щелей с глубокими вертикальными стенками. Рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия пор между собой для разного поверхностного рельефа и формирование зон, свободных от зарождения пор.

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

## 1. Введение

Закономерности формирования глубоких макропор с вертикальными стенками с помощью электрохимического травления кремния исследовались для случаев планарной и непланарной границы полупроводник–электролит. В первом случае изучались самоорганизующиеся (случайные) поры [1], во втором случае — поры, организованные в регулярную решетку [2]. Для получения периодической двумерной решетки макропор используются, как правило, углубления на поверхности Si (100) в виде затравочных ямок, для формирования которых применяются стандартные операции фотолитографии и анизотропного травления [3]. Чтобы получить поры с гладкими вертикальными стенками, при травлении *n*-Si с подсветкой обратной стороны пластины используется режим, при котором происходит травление дна макропоры, а стенки оказываются пассивированы. Для обеспечения пассивации необходимо, чтобы стенка была обеднена свободными дырками, толщина не превышала удвоенной ширины слоя объемного заряда в полупроводнике  $2L_{SCR}$ . Поры с требуемыми параметрами получаются, если вся площадь травления имеет однородный рисунок затравочных центров. Были сформулированы ограничения, накладываемые на постоянную решетки, создаваемую с помощью затравок для кремния с разным уровнем легирования [4]. Обычно среднее расстояние между макропорами соизмеримо с величиной  $L_{SCR}$ . Допускаются лишь небольшие отклонения в виде пропущенной одиночной поры или отдельного ряда пор. Проблемой является маскирование больших участков поверхности в процессе электрохимического травления, в то время как с практической точки зрения важно иметь возможность формировать на одной подложке структуры разной морфологии и определенные области, не имеющие пор.

Недавно в работах [5,6] было показано, что эти ограничения могут быть в значительной степени ослаблены. Было показано, что на одной и той же подложке можно получить двумерную решетку макропор с разным периодом, а также изготавливать периодические структуры в виде щелей, спиралей и других фигур. Однако закономерности образования макропор, когда затравочные центры представляют собой не отдельные точечные центры (ямки), а длинные линейные углубления (щели), остаются малоизученными. Настоящая работа посвящена исследованию морфологии и взаимодействия пор, образующихся на подложке *n*-Si с щелевидными затравками.

## 2. Эксперимент

Для создания затравочных щелей использовался тот же фотошаблон, что и ранее для получения оптически анизотропной среды на Si ориентации (110) [7]. Однако в данном исследовании эксперименты проводились на кремнии ориентации (100) с удельным сопротивлением  $\rho = 15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Фотошаблон имел 4 области с разным периодом светлых полос — 4, 5, 6 и 7 мкм. Эти полосы имели ширину соответственно 2, 2.8, 3.6, 4.4 мкм и были разделены на отрезки длиной 400 мкм, между которыми оставались темные промежутки шириной 20 мкм (рис. 1). Каждая из четырех областей в виде ромба окружена темным полем и отделена от остальных светлыми дорожками для скрайбирования шириной 50 мкм. После создания  $n^+$ -контакта на обратной стороне пластины на лицевую сторону образца наносился окисел плазмохимическим методом.

После фотолитографии по окислу с использованием позитивного фоторезиста проводилось анизотропное травление в щелочи, в результате которого формировались затравочные щели с V-образным профилем глубиной  $\sim 2.5 \text{ мкм}$  (рис. 2).

<sup>¶</sup> E-mail: east@mail.ioffe.ru

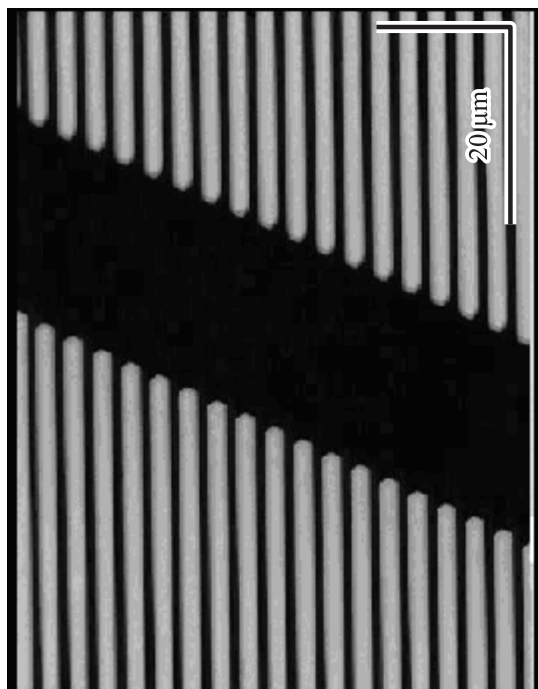


Рис. 1. Фрагмент рисунка на фотошаблоне.

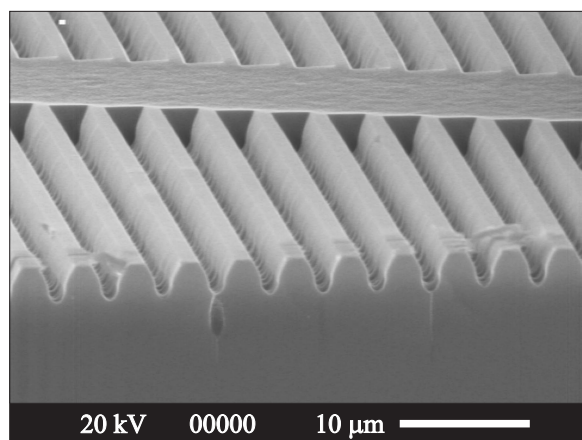


Рис. 2. SEM-изображение затравочных щелей.

Электрохимическое травление области диаметром 18 мм, перекрывающей периодические щели из всех четырех областей, осуществлялось на лабораторной установке ELYPOR фирмы ET&TE (Германия) с подсветкой обратной стороны образца с помощью светодиодной матрицы, в условиях циркуляции электролита (6%-я HF) при температуре  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . С помощью соответствующей программы, учитывающей изменение концентрации HF в глубине поры [8], ток травления уменьшался со временем так, чтобы сохранить неизменным диаметр пор по глубине. Напряжение смещения на границе Si-электролит измерялось с помощью Pt-электрода сравнения. Начальное напряжение

составляло 0.1 В и линейно возрастало со временем до 0.3 В. Образцы 22 и 25 различались током травления, плотность которого  $j$  указана в табл. 1. Поры вскрывались с помощью механической полировки подложки. Для исследования поперечного сечения образца 25 делались сколы перпендикулярно и параллельно направлению щелей. Фотографии обратной стороны образцов со вскрытыми порами получены в оптическом микроскопе, изображения скола и поверхности — с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

### 3. Результаты и обсуждение

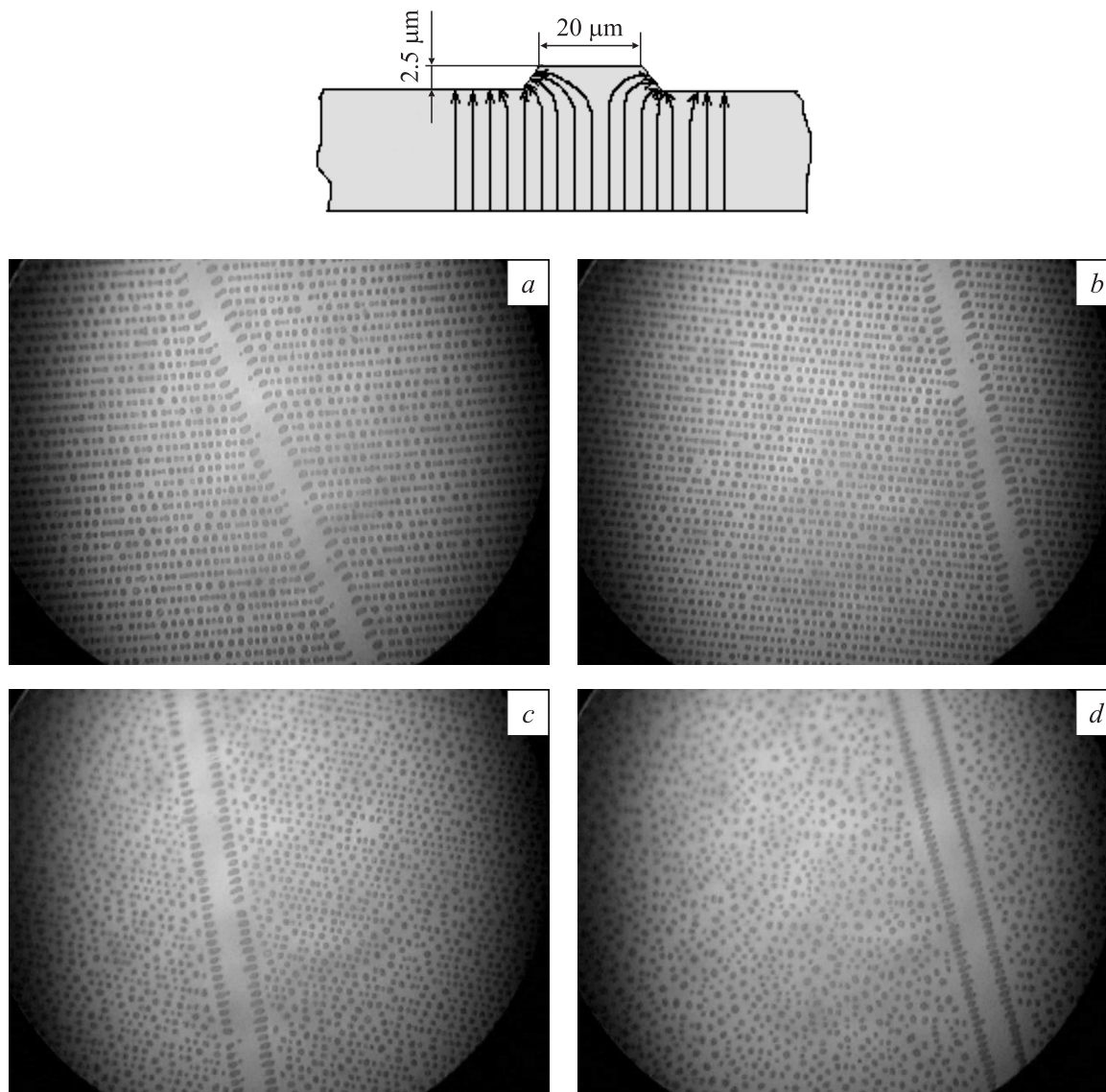
На рис. 3 приведено изображение обратной стороны образца 22 со вскрытыми порами в областях с разным периодом затравок. Видно, что поры выстраиваются вдоль направления затравочных щелей, причем этот процесс более выражен для области с периодом затравок  $a = 7$  мкм, постепенно ослабевает по мере уменьшения  $a$  и практически отсутствует для  $a = 4$  мкм. Тем не менее все поры располагаются рядами вдоль линий щелевых затравок, т.е. в направлении, перпендикулярном этим линиям, поры упорядочены, а вдоль своего ряда располагаются случайным образом. Среднее расстояние между порами вдоль щелевых линий  $A_{\parallel}$  приведено в табл. 2. Видно, что увеличение периода затравок приводит к уменьшению среднего расстояния между порами вдоль направления щели, в результате чего прямые линии, в которые выстраиваются поры, становятся более выраженными. Произведение  $A_{\parallel}$  на период щелей  $a$ , т.е. на расстояние между порами в перпендикулярном направлении, с точностью до 14% остается неизменным и составляет  $33 \text{ мкм}^2$ , что соответствует средней плотности пор  $N = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . При выполнении условия постоянства плотности тока травления в областях

Таблица 1. Режимы получения образцов

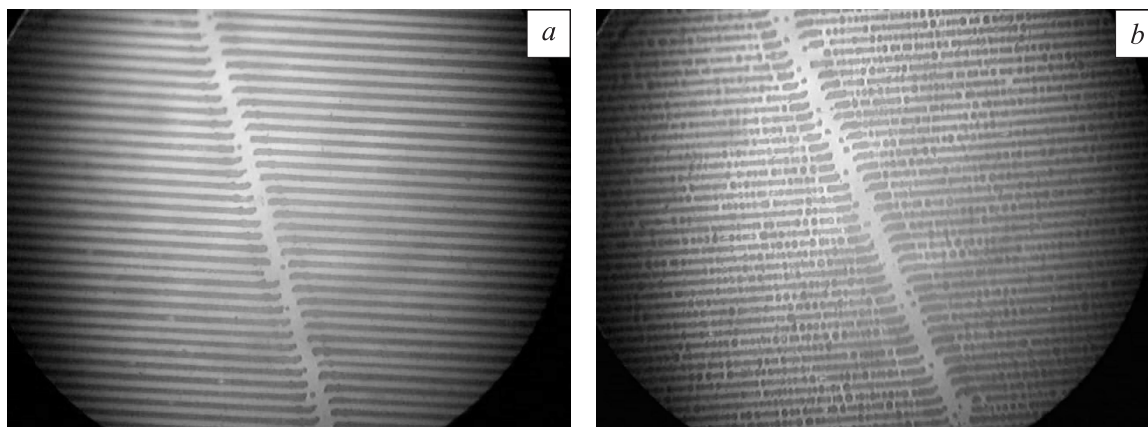
№ образца	$j, \text{ мА/см}^2$	Время травления, мин	Толщина образца после вскрытия пор, мкм
22	16–10	230	290
25	30–22	110	160

Таблица 2. Среднее расстояние между порами вдоль щели  $A_{\parallel}$  в образце 22 с разным периодом затравочных щелей

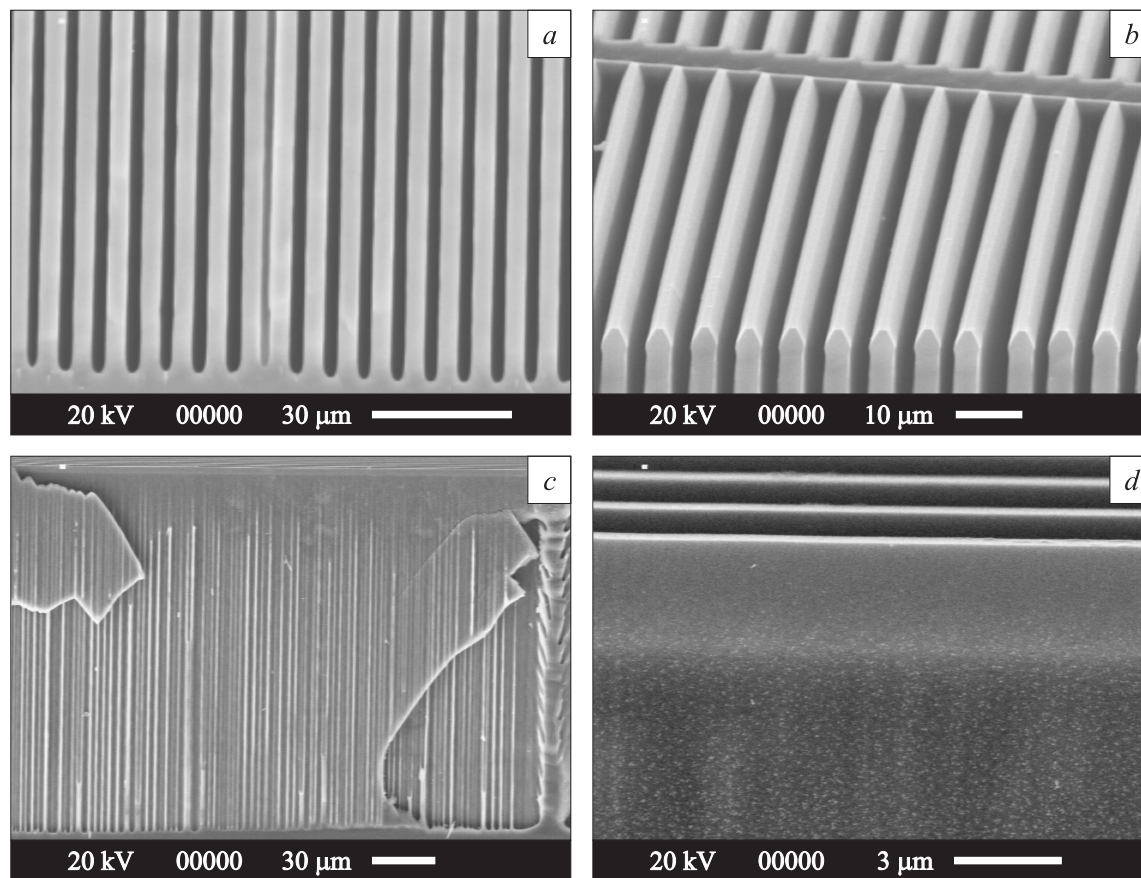
Период шаблона $a, \text{ мкм}$	$A_{\parallel}, \text{ мкм}$
7	4.93
6	5.24
5	6.18
4	8.83
Без затравок	8.90



**Рис. 3.** Обратная сторона образца 22 со вскрытыми порами в областях с периодом затравочных щелей 7 (а), 6 (b), 5 (c) и 4 мкм (d). Наклонная полоса без пор соответствует области без затравок шириной 20 мкм. Вверху — поперечное сечение образца в области этой полосы и распределение линий тока.



**Рис. 4.** Обратная сторона образца 25 после вскрытия пор с периодом 7 (а) и 6 мкм (b).



**Рис. 5.** SEM-изображение образца 25 до вскрытия пор: *a* — скол поперек щелей, *b* — вид под углом  $10^\circ$  к поверхности; *c* и *d* — скол вдоль щелей, *d* — увеличенное изображение верхней части стенки. Область с периодом 7 мкм.

с разным периодом затравок пористость полученных областей должна быть одинаковой и составлять

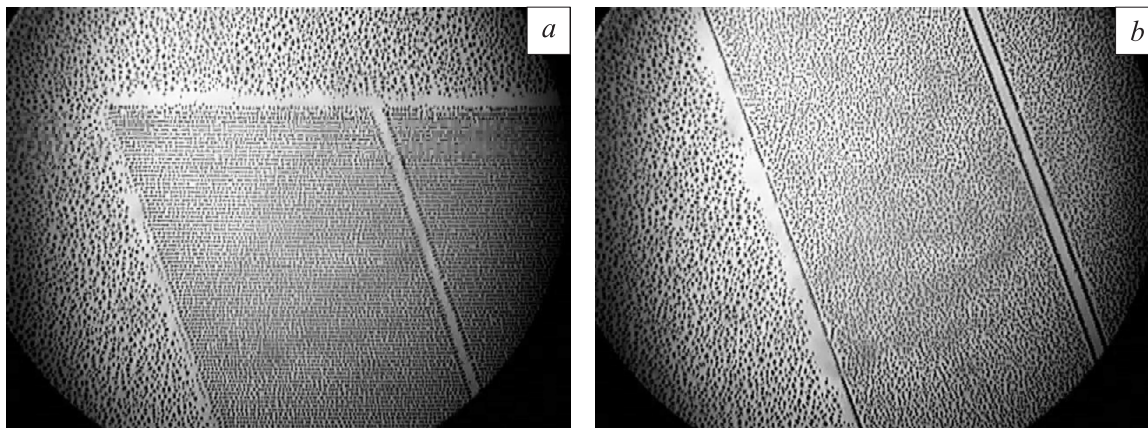
$$p = \frac{1.24j}{nv}, \quad (1)$$

где  $j$  — плотность тока травления в  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $v$  — скорость травления в  $\mu\text{m}/\text{c}$ ,  $n$  — валентность (обычно около 2.6 при травлении макропор [2]). Таким образом, для пор одинакового диаметра увеличение расстояния между порами в одном направлении должно приводить к уменьшению этого расстояния в перпендикулярном направлении.

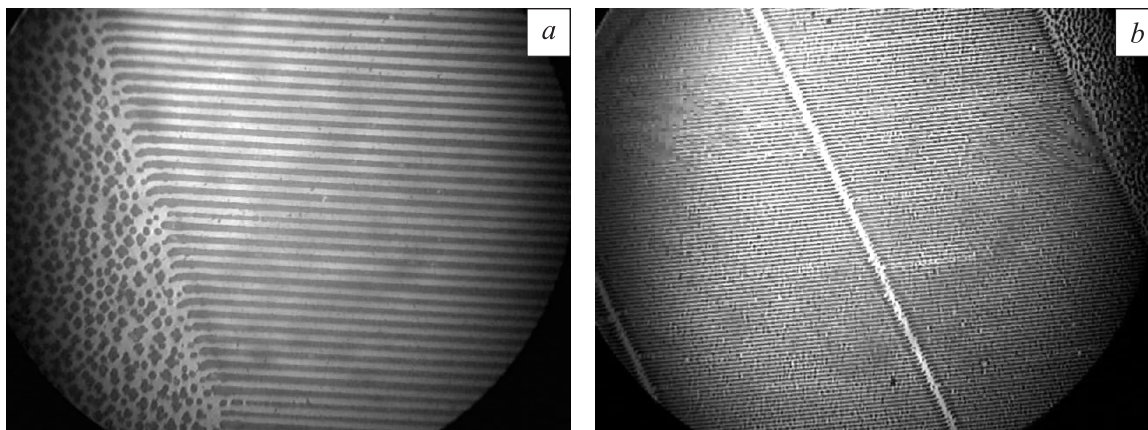
Повышение плотности тока травления (образец 25) приводит к тому, что в области с  $a = 7$  мкм поры сливаются в единую канавку, формируя периодическую щелевую структуру (рис. 4). В области с периодом затравочных щелей  $a = 6$  мкм полного слияния не происходит, что свидетельствует о высокой чувствительности процесса к периоду  $a$ : чем он ближе к среднему расстоянию между случайными порами, тем легче получить эффект слияния пор вдоль щелей. Проверка, проведенная на кремнии с  $\rho = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , показала, что в этом материале сплошные глубокие щели получаются для периода затравок 4 мкм, совпадающего с величиной  $2L_{\text{SCR}}$ , или

со средним шагом между порами в области самоорганизации. На рис. 5 показана часть образца 25, расколотого поперек и вдоль щелей. Образовавшиеся глубокие щели имеют вертикальные стенки по всей глубине. Скол вдоль образовавшихся глубоких щелей указывает на то, что стенки в верхней части структуры глубиной  $\sim 30$  мкм — плоские, а в более глубокой части — волнистые с „отпечатками“ отдельных цилиндрических пор (рис. 5, *c* и *d*). Следует отметить, что глубина пористого слоя в образце 25 несколько различалась для разных областей: в области с периодом затравок 4 мкм она была 172.5 мкм, в области с периодом 7 мкм 187 мкм, откуда средняя скорость травления составила соответственно 1.92 и 2.08 мкм/мин. С помощью рис. 5, *a* была найдена пористость полученной структуры  $p \approx 35\%$ , что согласуется с оценкой, сделанной по формуле (1) для среднего значения  $j = 26 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

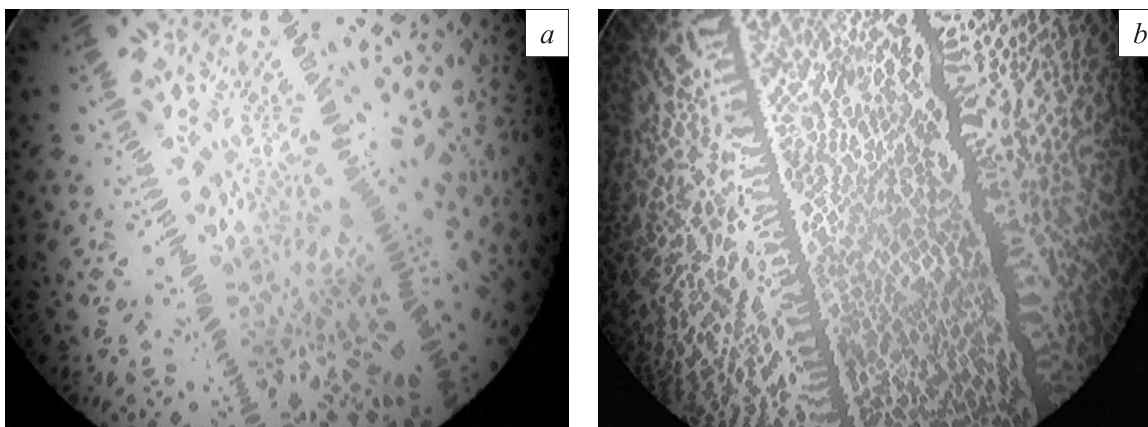
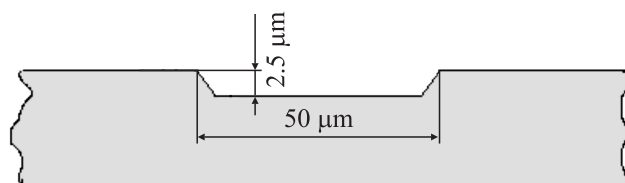
Интересно проследить за взаимодействием пор на разных участках структуры. Так, в полосе шириной 20 мкм, которая разделяет щелевые затравки на отрезки длиной 400 мкм, поры не образуются (рис. 3 и 4). На ее краях видны поры, вытянутые перпендикулярно оси полосы, период которых равен периоду затравок. Эти края соответствуют ступеньке на поверхности, в которой



**Рис. 6.** Очищенные от пор зоны на границе между областями с затравками и без затравок. Вид сквозных пор с обратной стороны образца 22 с периодом затравочных щелей 7 (a) и 4 мкм (b).



**Рис. 7.** Отсутствие очищенных зон на границе между областями с затравками и без затравок. Образец 25 с периодом затравочных щелей 7 (a) и 6 мкм (b).



**Рис. 8.** Обратная сторона образцов 22 (a,  $j = 16 \text{ mA/cm}^2$ ) и 25 (b,  $j = 30 \text{ mA/cm}^2$ ) в области дорожки для скрайбирования. Вверху — схема поперечного сечения дорожки в виде углубления перед электрохимическим травлением.

фокусируется ток травления (см. схему на рис. 3). Ширина этой области больше, чем  $2L_{SCR} \approx 8$  мкм, и в ней можно было бы ожидать появления случайных пор. Для образца 22 на границе между областями, имеющими затравки, и плоской поверхностью образуются очищенные от пор зоны шириной тоже  $\sim 20$  мкм (рис. 6). Эти пассивированные зоны лучше выражены вокруг области с периодом затравок 4 мкм (рис. 6, b). В образце 25, травившемся с большей плотностью тока, такие очищенные зоны отсутствуют; напротив, в нем наблюдается увеличение ширины сплошных глубоких щелей на краях, примыкающих к границе между двумя областями (рис. 7). По краям дорожки для скрайбирования также образуется ряд плотно стоящих пор, которые при высокой плотности тока сливаются между собой (рис. 8). Область с углублением на лицевой поверхности шириной 50 мкм оказывается не пассивированной, и в ней формируются случайные поры, в отличие от случая с выступом на поверхности шириной 20 мкм.

Сравнение диаметра пор в областях с затравками и диаметра самоорганизующихся пор на одном и том же образце указывает на то, что для случайных пор средний диаметр выше, а плотность ниже и составляет  $N = 1.26 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  для образца 22 и  $N = 2.22 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  для образца 25. Как видно из рис. 8 для области случайных пор, повышение плотности тока приводит к росту пористости за счет увеличения как плотности пор, так и их диаметра.

#### 4. Заключение

Из полученных экспериментальных данных могут быть сделаны следующие выводы.

— Образование макропор в областях с щелевыми затравками является промежуточным случаем между образованием упорядоченной решетки и самоорганизацией: перпендикулярно затравочным щелям период задан извне, вдоль щелей поры формируются случайным образом, при этом чем больше период расположения затравок, тем меньше расстояние между порами вдоль щелей.

— Для правильно подобранного периода щелевой структуры затравок, когда период близок к среднему расстоянию между порами в области самоорганизации,  $a \approx 2L_{SCR}$ , можно получить слияние соседних пор и сформировать глубокие щели с вертикальными стенками.

— Глубокие щели и поры можно формировать на отдельных участках одной и той же пластины, сохраняя пассивацию поверхности в области с размером больше чем  $2L_{SCR}$ .

Авторы выражают благодарность А.Д. Смирнову и Л.С. Рагузиной за подготовку образцов к электрoхимическому травлению и С.И. Трошкову за электронно-микроскопические исследования.

Работа проведена при финансовой поддержке программы РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

#### Список литературы

- [1] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng. R*, **39**, 93 (2002).
- [2] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Germany, Wiley-VCH, 2002).
- [3] V. Lehmann, H. Föll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [4] V. Lehmann, U. Grüning. *Thin Sol. Films*, **297**, 13 (1997).
- [5] G. Barillaro, A. Nannini, F. Pieri. *J. Electrochem. Soc.*, **149** (3), C180 (2002).
- [6] G. Barillaro, A. Nannini, M. Piotta. *Sensors Actuators A*, **102**, 195 (2002).
- [7] Е.В. Астрова, Т.С. Перова, В.А. Толмачев, А.Д. Ременюк, J. Vij, A. Moore. *ФТП*, **37**, 417 (2003).
- [8] V. Lehmann. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2836 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Electrochemical etching of macro-pores in silicon with grooved etch seeds

E.V. Astrova, A.A. Nechitailov

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

**Abstract** Features of macro-pore formation have been studied in *n*-Si with nucleation seeds in the shape of grooves on the surface. It has been found that linear nucleation centers, contrary to the case of the point nucleation pits, initiate formation of semi-regular pore lattice: along the grooves the pores are randomly born as a result of self-organization process, across the grooves they follow the prescribed period *a*. The average distance between the pores along the groove line depends on *a*, and decreases as *a* increases. At the optimal parameters of etching current density and *a* the distinct pores can merge in the united trench and form periodic structure of grooves with deep vertical walls. Some aspects of pore interaction and zones without pores for various surface relief have been considered.