

Технология получения одномерных фотонных кристаллов с помощью фотоэлектрохимического травления кремния

© Ю.А. Жарова[¶], Г.В. Федулова, Е.В. Гущина, А.В. Анкудинов,
Е.В. Астрова, В.А. Ермаков^{*,+}, Т.С. Перова^{*}

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

^{*} Department of Electronic and Electrical Engineering,
University of Dublin, Trinity College,
Dublin 2, Ireland

⁺ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 декабря 2009 г. Принята к печати 21 декабря 2009 г.)

Анализируются условия формирования глубоких периодических щелей в процессе фотоэлектрохимического травления n -Si ориентации (100) с линейными затравками на поверхности. Сформулированы критерии для выбора периода затравочных канавок и для плотности тока травления в зависимости от уровня легирования подложки. Характерной особенностью полученных структур является гофрировка их стенок, обусловленная следами слившихся макропор. С помощью атомно-силовой микроскопии исследована неровность стенок в зависимости от режима травления и найдена плотность тока, при которой можно получить наиболее гладкие стенки. Их шероховатость в структурах с периодом 7 и 9 мкм на Si с удельным сопротивлением 15 Ом·см составила ~ 40 нм. Показано, что дополнительная обработка структур в щелочных растворах может уменьшить шероховатость стенок примерно в 2 раза.

1. Введение

Кремниевые периодические структуры с глубокими щелями находят применение в различных устройствах интегральной оптики и фотоники. Они могут быть использованы как волноводные решетки, как эффективная анизотропная среда и в качестве одномерных фотонных кристаллов (1D ФК) и волноводов для управления светом внутри интегральной схемы. Ранее 1D ФК с вертикальными стенками и высоким аспектным отношением глубины к ширине щели были изготовлены методом анизотропного травления (АТ) кремниевых пластин ориентации (110) [1]. Исследование их оптических характеристик показало, что они могут успешно использоваться в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра [2,3]. Позднее аналогичные структуры были получены с помощью фотоэлектрохимического травления (ФЭХТ) кремния ориентации (100) [4–7], до недавнего времени применявшегося в основном для получения двумерной (2D) периодической решетки макропористого кремния [8–10]. Преимуществами метода ФЭХТ по сравнению с АТ являются использование подложки стандартной ориентации (100), отсутствие необходимости прецизионно ориентировать рисунок фотошаблона относительно кристаллографических осей и возможность изготавливать одновременно щели и макропоры в едином процессе [11,12]. Однако качество стенок структур, полученных методом ФЭХТ, обычно ниже, чем щелевых структур, полученных АТ, где кремниевые ребра образованы оптически гладкими кристаллографическими плоскостями (111).

Цель данной работы — исследование условий травления и последующей обработки, которые позволяют получать методом ФЭХТ 1D структуры с гладкими стенками.

2. Основные закономерности формирования 1D структур

На рис. 1 приведены данные электронно-микроскопического исследования щелевой структуры, изготовленной с помощью фотоэлектрохимического травления n -Si (100) с удельным сопротивлением $\rho \approx 15$ Ом·см, на поверхности которой были сформированы линейные центры нуклеации в виде затравочных канавок (см. вставку на рис. 1, а).

Глубокие щели, представленные на рис. 1, были сформированы в результате слияния макропор, следы которых обуславливают гофрировку поверхности стенок (см. также рис. 2). Величина шероховатости стенок — это важный параметр, определяющий оптические характеристики 1D ФК, так как неровности нарушают когерентность отраженных от стенок световых волн. Особенно это заметно при отражении коротких волн, когда шероховатость поверхности оказывается соизмеримой с длиной световой волны [13,14]. Образование щелей из дискретных макропор можно проиллюстрировать с помощью схемы на рис. 3. С ростом нормированной плотности тока травления j/j_{ps} происходит уменьшение расстояния между дискретными порами вдоль линии затравок $A_{||}$ с последующим их слиянием (j_{ps} — критическая плотность тока, соответствующая переходу от двухвалентного растворения кремния к

[¶] E-mail: piliouguina@mail.ioffe.ru

четырёхвалентному, т. е. от порообразования к электрополировке [8,9]).

В работах [15,6] было установлено, что диаметр макропор в полурегулярной решетке есть величина

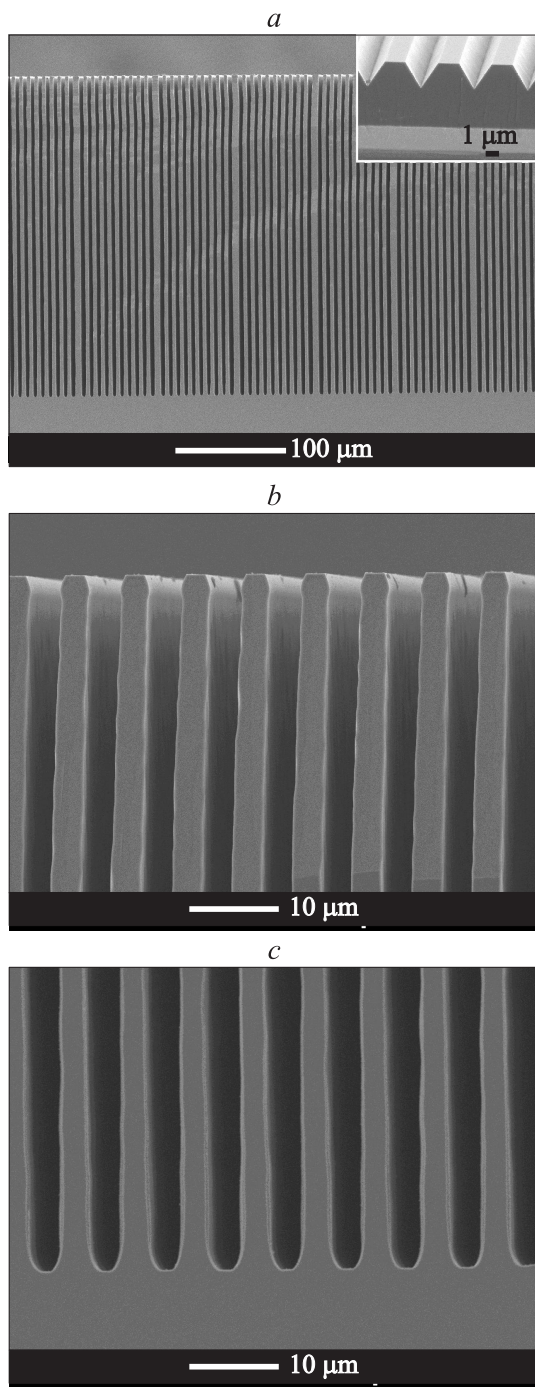


Рис. 1. Изображение в сканирующем электронном микроскопе одномерной структуры с периодом $a = 7 \mu\text{м}$, полученной методом ФЭХТ при относительной плотности тока $j/j_{ps} = 0.41$: *a* — поперечное сечение, на вставке — изображение затравочных канавок на поверхности образца; *b* — увеличенное изображение верхней части структуры; *c* — увеличенное изображение нижней части структуры.

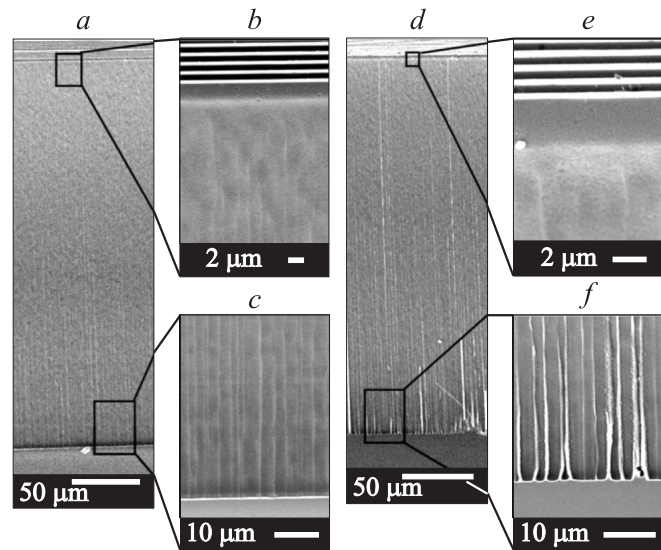


Рис. 2. Изображения в сканирующем электронном микроскопе стенок структуры, полученной ФЭХТ при плотности тока $j/j_{ps} = 0.41$: *a* — для структуры с периодом $7 \mu\text{м}$; *b* и *c* — увеличенное изображение ее верхней и нижней частей стенки; *d* — для структуры с периодом $9 \mu\text{м}$; *e* и *f* — увеличенные изображения верхней и нижней частей стенки.

| | | |
|---|--|--|
| 1 | Discrete pores $A_{\parallel} \gg d$ $j/j_{ps} \ll \pi d/4a$ | |
| 2 | Discrete pores $A_{\parallel} > d$ $j/j_{ps} < \pi d/4a$ | |
| 3 | Coalescence threshold $A_{\parallel} > d$ $j/j_{ps} = \pi d/4a$ | |
| 4 | Formation of continuous trenches $A_{\parallel} < d$ $j/j_{ps} > \pi d/4a$ | |
| 5 | Widening of the trenches and wall smoothing $a \approx \bar{a}$ $\pi d/4a < j/j_{ps} < 2d/a$ | |
| 6 | Formation of double rows of pores $w > 2d$ $j/j_{ps} > 2d/a$ | |

Рис. 3. Схема, поясняющая условия слияния макропор с образованием периодических щелевых структур — идеализованная картина, игнорирующая случайный характер расположения пор вдоль рядов. Здесь d — диаметр макропор, a — период затравочных линий, A_{\parallel} — расстояние между порами вдоль затравочных линий, j/j_{ps} — относительная плотность тока.

постоянная, не зависящая ни от тока, ни от периода затравочных канавок $d \neq f(j, a)$. Таким образом, система кремний-электролит стремится к образованию макропор определенного диаметра d , характерного для

кремния с данным удельным сопротивлением. Нижняя граница срастания пор соответствует условию, при котором среднее расстояние между порами вдоль ряда $A_{\parallel} = d$, а верхняя граница — ширине щели, в 2 раза превышающей диаметр макропор $w = 2d$, — условие, при котором щель образуется из двойного ряда пор. Основные правила получения щелевых структур сводятся к следующим двум условиям [7]:

$$a \approx \bar{a}, \quad (1)$$

$$\frac{\pi d}{4a} < \frac{j}{j_{ps}} < \frac{2d}{a}, \quad (2)$$

где a — период затравочных канавок, \bar{a} — среднее расстояние между макропорами в самоорганизующейся решетке (результат травления образца без затравок на поверхности). Для нахождения \bar{a} может быть использовано мнемоническое правило $\bar{a} \approx 2\sqrt{\rho}$. Таким образом, для получения качественной щелевой структуры необходимо в первую очередь согласовать расстояние между затравочными канавками с уровнем легирования кремния. Причиной большой неровности стенок может быть либо неполное слияние макропор (рис. 4, *a*), либо

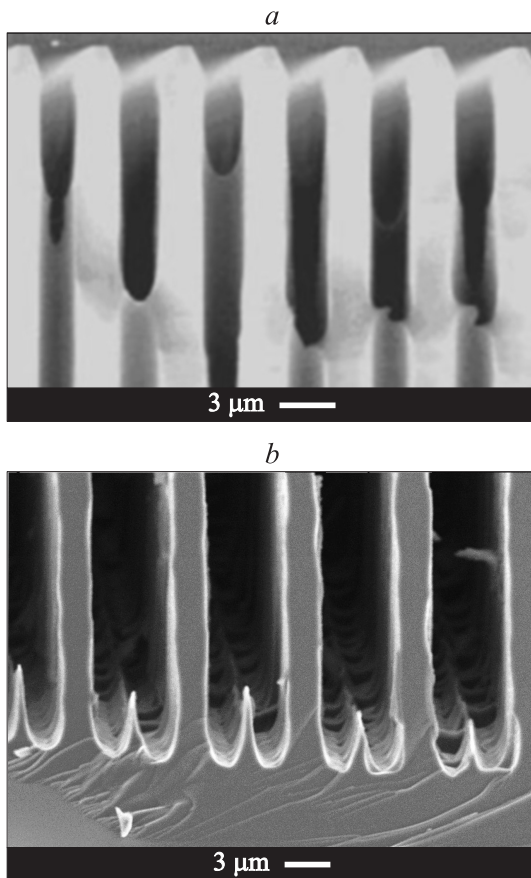


Рис. 4. Изображение в сканирующем электронном микроскопе поперечного сечения структур: *a* — с не полностью сросшимися порами, *b* — с бифуркацией дна щелей (эффект двойникования).

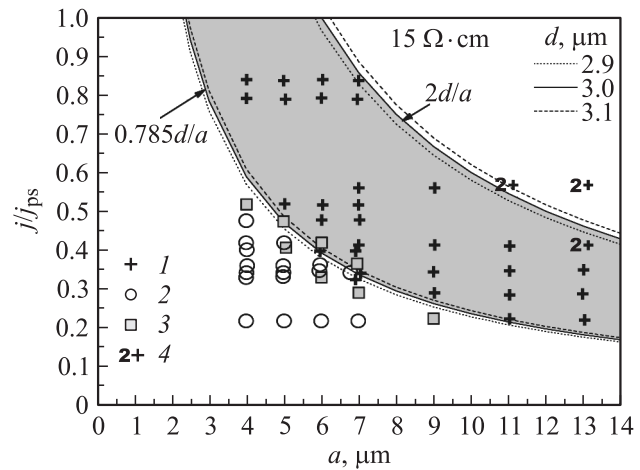


Рис. 5. Зависимости тока, необходимого для слияния дискретных пор в щели и для появления двойных пор, от периода затравочных канавок для кремния с удельным сопротивлением $15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Линии — расчетные зависимости $j/j_{ps} = 0.785d/a$ и $j/j_{ps} = 2d/a$ для диаметров пор $d = 2.9, 3.0$ и 3.1 мкм. Точки — экспериментальные значения: 1 — для пор, сросшихся в сплошные щели; 2 — для дискретных пор; 3 — промежуточный случай не полностью сросшихся пор; 4 — щели, образовавшиеся из двойного ряда пор.

эффект двойникования, т. е. образования щелей из двойного ряда макропор (рис. 4, *b*). Следовательно, щелевая структура с относительно гладкими стенками образуется только в определенном интервале плотностей тока (2).

На рис. 5 представлены зависимости $j/j_{ps} = f(a)$ для верхней и нижней границ тока травления, при котором образуется щелевая структура [7]. Закрашенная серым область между ними определяется неравенством (2). Середина диапазона (2) соответствует току

$$\frac{j}{j_{ps}} \approx \frac{1.4d}{a} \quad (3)$$

и лишь очень приблизительно указывает, какую плотность тока следует использовать при травлении. Для того чтобы определить оптимальное значение тока, при котором шероховатость стенок минимальна, были проведены исследования с помощью атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

3. Исследование неровности стенок в зависимости от плотности тока травления

Исходным материалом в эксперименте служил $n\text{-Si}(100)$ с удельным сопротивлением $\rho = 15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, для которого $\bar{a} = 8$ мкм, $d = 3$ мкм. Хороший омический контакт для фотоэлектрохимического травления обеспечивало ионное легирование фосфором обратной

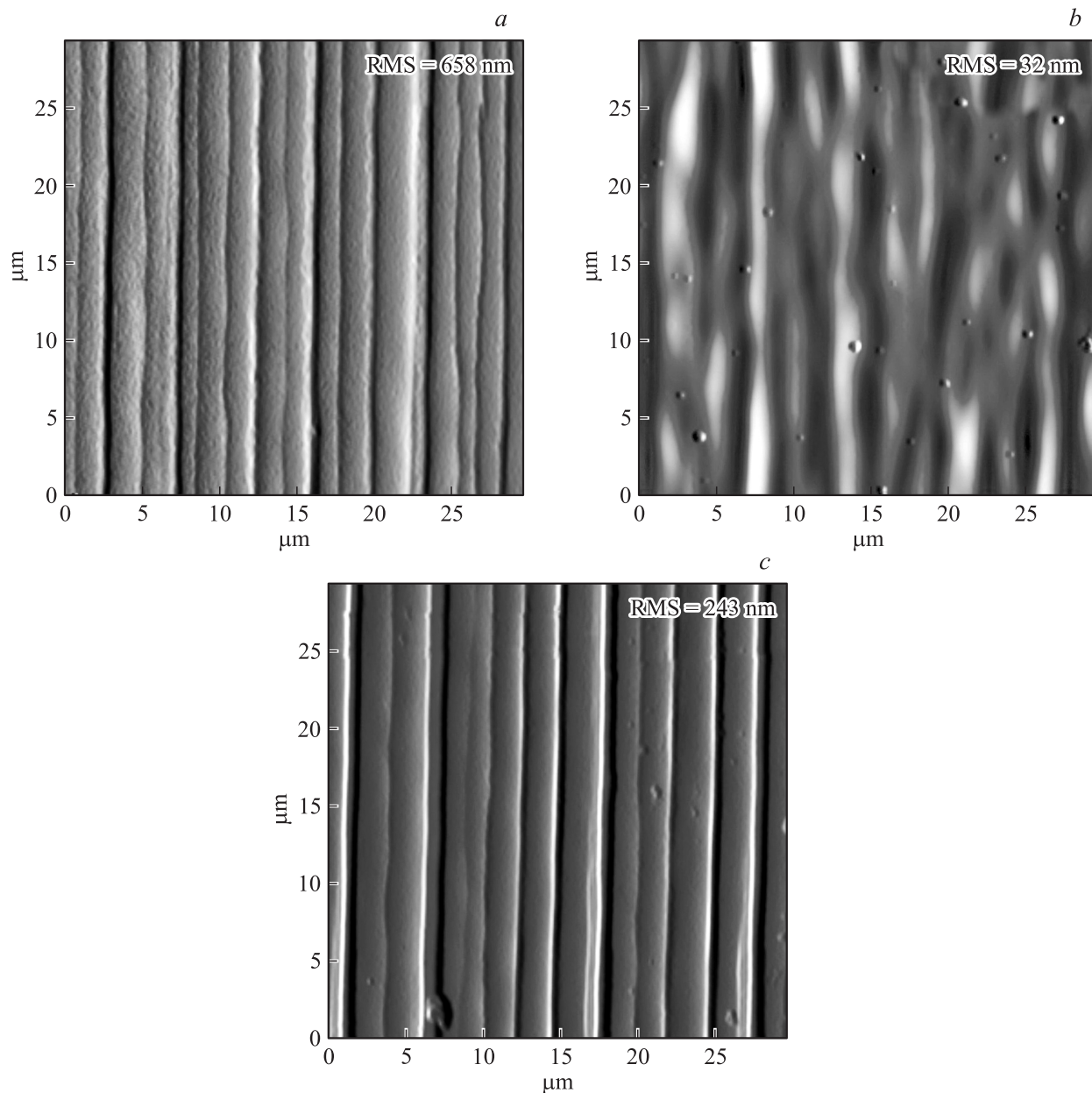


Рис. 6. АСМ изображения поверхности стенок для структур с периодом $a = 7$ мкм, полученных при разной плотности тока j/j_{ps} : $a — 0.22$, $b — 0.4$, $c — 0.48$.

стороны кремниевой пластины. Маской для создания рисунка затравочных канавок служил плазмохимический окисел, в котором с помощью фотолитографии формировались узкие и длинные окна, ориентированные вдоль направления $\langle 110 \rangle$. На поверхности образца имелось четыре зоны с разным периодом затравочных канавок $a = 7–13$ мкм (подробнее см. работу [7]). Для исследования были выбраны структуры с периодом $a = 7$ и 9 мкм, близкими к среднему значению \bar{a} для самоорганизующихся макропор решетки ФЭХТ проводилось на установке фирмы ET&TE в водно-спиртовом растворе, содержащем 4% плавиковой кислоты, при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ и при напряжении на границе

Si-электролит величиной 1–2 В. Глубина травления составляла 200–300 мкм. Для компенсации эффекта, связанного с уменьшением концентрации HF в глубинной части щелей, использовалась корректировка плотности тока во времени, обеспечивающая выполнение условия $j/j_{ps} = \text{const}$ [8]. Эта корректировка хорошо работает при травлении дискретных макропор, сохраняя их диаметр постоянным по всей глубине, но не обеспечивает одинаковой шероховатости стенок в щелевых структурах. Как правило, поверхность верхней части стенки оказывалась более гладкой, а в рельефе нижней части наблюдаются вертикальные бороздки (см., например, рис. 2).

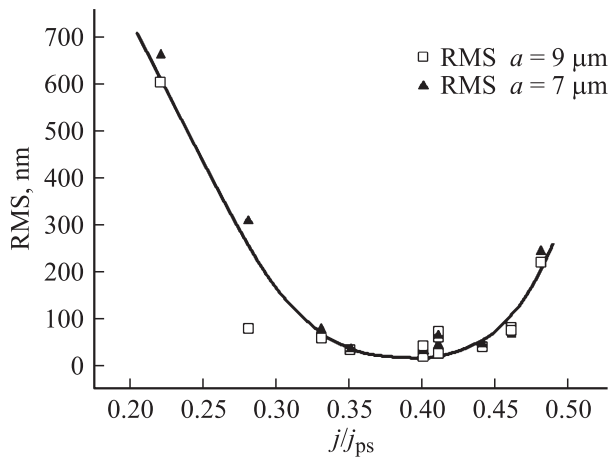


Рис. 7. Зависимость среднеквадратичной неровности стенок RMS в структурах с периодами 7 и 9 мкм в зависимости от нормированной плотности тока ФЭХТ j/j_{ps} .

Для проведения исследований полученные структуры раскалывались вдоль щелей и обычно выбирался участок стенки на глубине 120 мкм от верхней поверхности образца. Полученные сколы исследовались в оптическом микроскопе ОРТЕМ с объективом Mitutoyo, позволяющим получать разрешение в плоскости 1 мкм, и с помощью атомно-силового микроскопа Интегра Аура производства российской компании НТМДТ. АСМ измерения проводились в резонансном режиме со средней силой взаимодействия около 1 нН. Использовались промышленные зонды NSG01 и HA-NC с радиусом закругления кончика не более 30 нм в обоих случаях, характерными частотами резонанса 150 и 120 кГц и силовыми константами 5 и 3.5 Н/м соответственно.

На рис. 6 показана топография рельефа стенок, образовавшихся при разной плотности тока ФЭХТ. Массивы данных, формирующих изображение, были обработаны градиентным фильтром, что позволяет хорошо выявлять мелкие особенности рельефа. Вертикальные бороздки, наблюдающиеся во всех трех изображениях, являются следами макропор и идут вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$. По мере увеличения относительной плотности тока травления высота неровностей меняется немонотонно. При малых j/j_{ps} (рис. 6, а) большая неровность стенки связана с неполным срастанием пор, при больших, по-видимому, с начальной стадией двойникования.

Результаты АСМ исследования поверхности стенок для структур с периодом 7 и 9 мкм, изготовленных в широком диапазоне плотностей тока, представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что зависимость $RMS = f(j/j_{ps})$ носит немонотонный характер: наиболее гладкие стенки с минимальным $RMS \approx 40$ нм образуются в области токов $0.34 < j/j_{ps} < 0.44$. По обе стороны этого диапазона шероховатость резко возрастает. Таким образом, оптимальное значение плотности тока соответствует

$j/j_{ps} = 0.39$, что меньше значения $j/j_{ps} = 0.525$, рассчитанного по формуле (3). С учетом $j_{ps} = 31$ мА/см² это составляет $j = 12$ мА/см², т.е. в 2 раза превышает плотность тока 6 мА/см², оптимизированную для травления дискретных макропор в кремнии такой же электропроводности [16]. Следует отметить, что шероховатость стенок чрезвычайно чувствительна даже к небольшим изменениям параметров структуры. Так, на СЭМ-изображении стенок для структур разного периода (рис. 2), которые травилась в одном процессе при плотности тока $j/j_{ps} = 0.41$, близкой к оптимальному значению, хорошо видна разница в морфологии поверхности. Структуры с периодом 7 мкм имеют более гладкие стенки, чем структуры с периодом 9 мкм, несмотря на то что в обоих случаях выполняется условие (1).

4. Дополнительная обработка щелевых структур в щелочных растворах

Для дальнейшего сглаживания поверхности стенок структур, сформированных в процессе ФЭХТ, были исследованы методы щелочного травления. Боковые поверхности щелевых структур образованы плоскостями $\{110\}$. Для того чтобы сгладить рельеф этих поверхностей, следует использовать щелочной анизотропный травитель, который травит плоскости (110) со скоростью, меньшей, чем остальные кристаллографические плоскости. Обычно щелочной раствор медленнее всего травит кристаллическую плоскость Si (111), а соотношением скоростей травления для плоскостей (100) и (110) можно управлять [17,18]. Обычно для травления Si используют растворы с высокой концентрацией КОН, и травление проводят при высоких температурах, когда скорость травления $R_{\{100\}} < R_{\{110\}}$. Изменить это соотношение на обратное можно путем снижения температуры процесса в сочетании с добавлением изопропилового спирта или его изомера пропанола [19]. Как было показано в [17], такие добавки позволяют сглаживать кремниевые поверхности, образованные разными кристаллографическими плоскостями. Авторам работы [20] удавалось уменьшить неровность вертикальных стенок, образованных плоскостями (110), в структурах, полученных методом реактивно-ионного травления (DRIE), с 70 до 30 нм, используя обработку стенок структуры в водном растворе, содержащем 3 М КОН и 2 М изопропилового спирта.

Таблица 1. Неровность стенок в структурах, обработанных в растворах, содержащих КОН

| Рис. 8 | Концентрация КОН, % | RMS, нм |
|----------|---------------------|---------|
| <i>a</i> | Исходный образец | 45 |
| <i>b</i> | 1.4 | 29 |
| <i>c</i> | 2.7 | 23 |
| <i>d</i> | 5.2 | 44 |

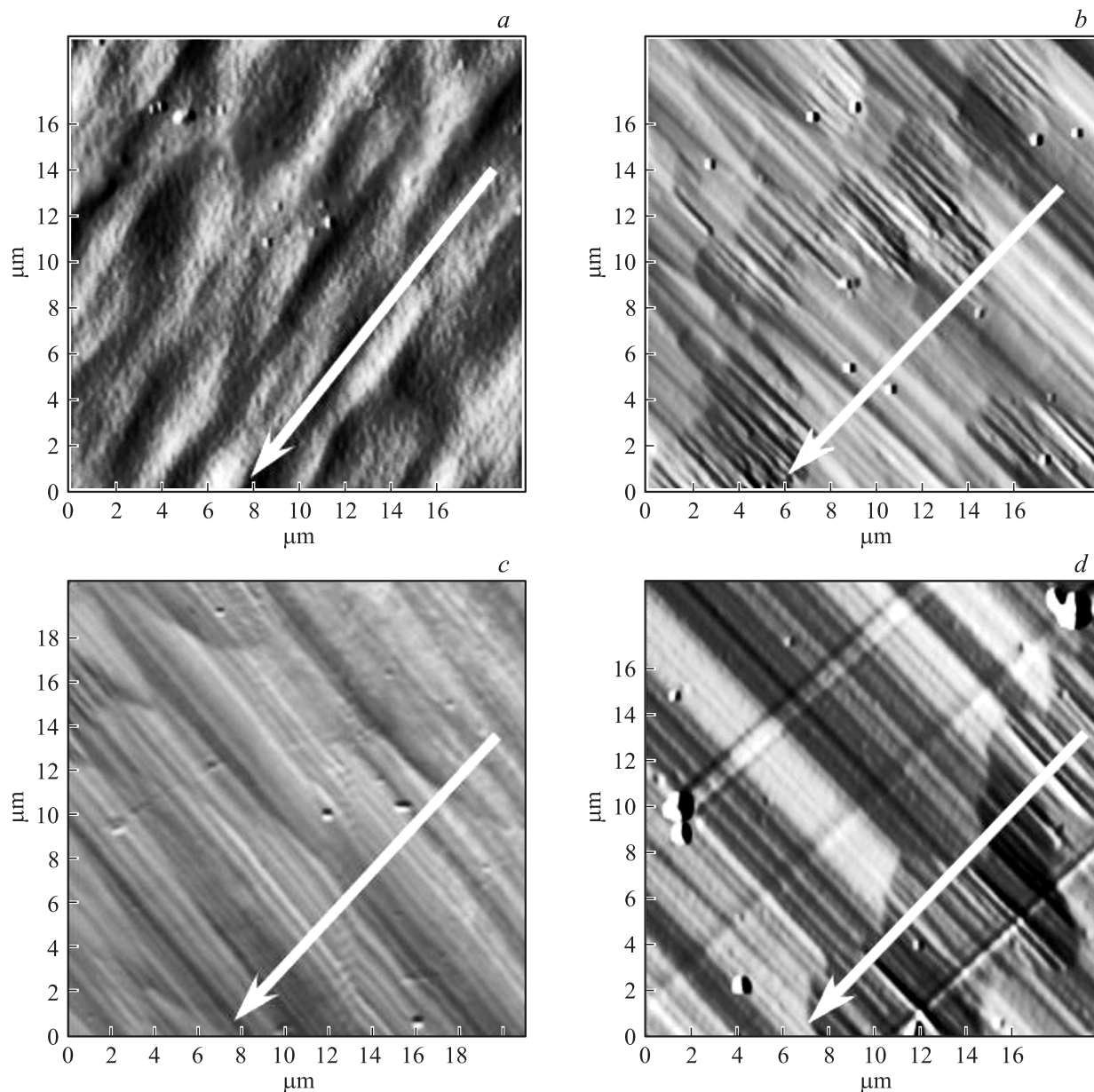


Рис. 8. АСМ изображения, иллюстрирующие трансформацию рельефа кремниевой стенки после химической обработки в течение 1 ч при $T = 14^\circ\text{C}$ в растворе с разной концентрацией KOH : *a* — исходный образец, *b* — 1.4, *c* — 2.7, *d* — 5.2%. Стрелкой показано направление вертикальных борозд в исходном образце.

Наши эксперименты по сглаживанию стенок проводились на структурах с периодом 7 мкм со сквозными щелями для равномерного проникновения раствора по всей глубине. Для обработки использовался водный раствор 1–5% KOH , к которому добавлялся пропанол в соотношении 1:2 по объему. Образцы обрабатывались в течение 1 ч при температуре 14°C . Результаты АСМ исследования образцов, обработанных в растворах с разной концентрацией щелочи, представлены на рис. 8, из которого видно, что вертикальные борозды на стенке исходной структуры после обработки полностью исчезают и вместо них появляются более частые бороздки в горизонтальном направлении. Величины RMS приведены в табл. 1.

Раствор, содержащий 2.7% KOH , был выбран для исследования изменения шероховатости стенок со временем травления. Эксперименты проводились на структурах с периодом 9 мкм, изготовленных при плотности тока $j/j_{\text{ps}} = 0.35$. Исходный образец имеет преимущественно вертикальную гофрировку, совпадающую с направлением роста пор (табл. 2). При малых длительностях химической обработки вертикальные бороздки исчезают, что приводит к уменьшению шероховатости поверхности, но при этом появляется поперечная гофрировка в направлении $\langle 110 \rangle$, амплитуда которой растет по мере увеличения продолжительности обработки. Образование фигур травления, вытянутых вдоль направления $\langle 110 \rangle$, обычно наблюдается при обработке полиро-

Таблица 2. Изображения в оптическом и электронном микроскопе стенок структуры, обработанной в растворе, содержащем 2.7% KOH, $T = 14^{\circ}\text{C}$ при разной длительности обработки

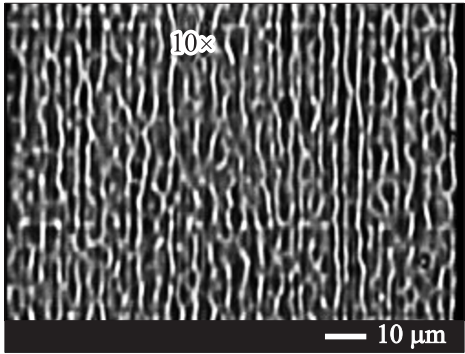
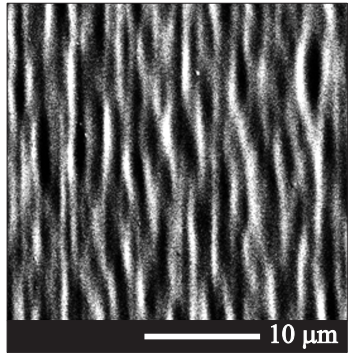
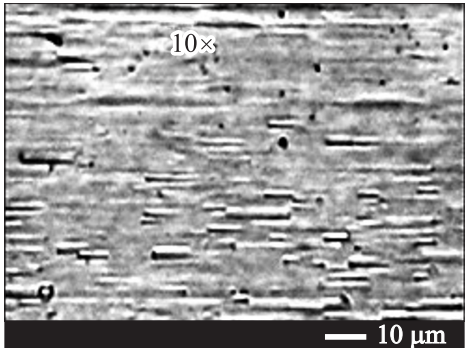
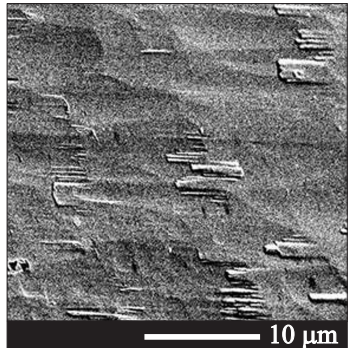
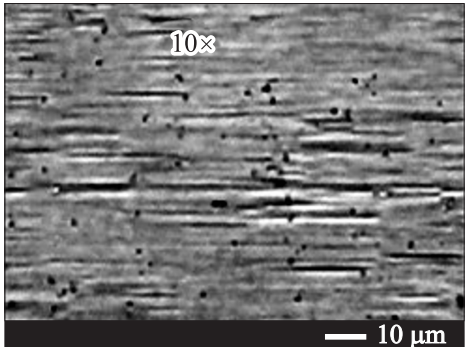
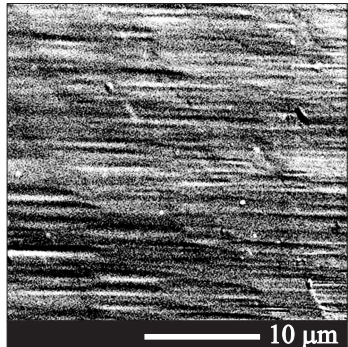
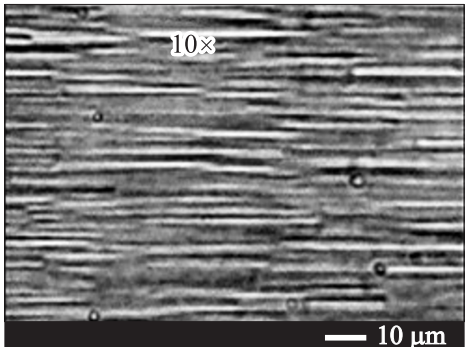
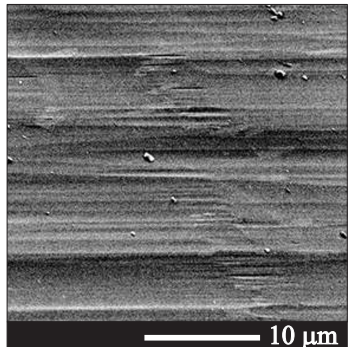
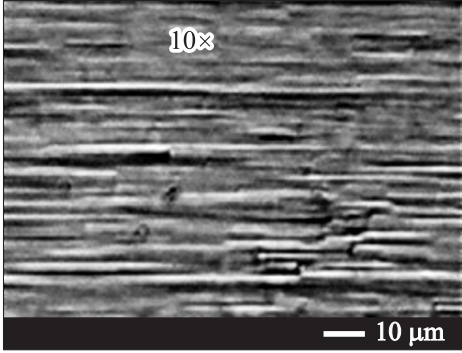
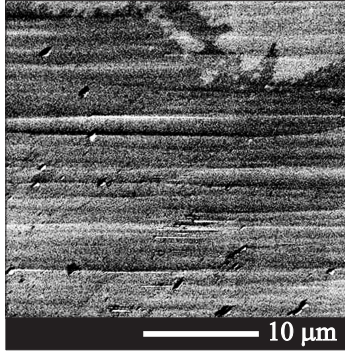
| Время травления, ч | RMS, нм | В оптическом микроскопе | В электронном микроскопе |
|--------------------|---------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Исходный образец | 47 |  |  |
| 1 | 38 |  |  |
| 2 | 26 |  |  |
| 3 | 45 |  |  |

Таблица 2 (продолжение).

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|---|---|
| 4 | 125 |  |  |

ванной поверхности пластины (110) в растворе щелочи [21]. Из данных табл. 2 видно, что оптимальное время обработки составило около 1 ч. Этого времени достаточно, чтобы сгладить исходную гофрировку, и вместе с тем продолжительности процесса не хватает, чтобы успел развиться глубокий рельеф, ориентированный в горизонтальном направлении. Важный вывод состоит в том, что существуют параметры дополнительной обработки щелевых структур в щелочных растворах, при которых можно сгладить неровности стенок примерно в 2 раза.

5. Заключение

Таким образом, установлено, что диапазон плотностей тока травления, при котором в щелевых структурах получаются гладкие стенки, более узкий, чем тот, что следует из критерия (2), отражающего лишь условие слияния пор в единую щель и отсутствие двойникования. Шероховатость стенок в структурах, полученных методом ФЭХТ, может быть уменьшена с помощью дополнительной обработки в щелочном растворе с добавлением пропанола, однако полученная неровность стенок на уровне ~ 25 нм все равно остается более высокой, чем в щелевых структурах, полученных методом анизотропного травления кремния (110) ($RMS \leq 6$ нм).

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-02-01408 и 09-02-00782, грантом президента РФ „Научная школа“ № 2951.2008-2, госконтрактом ФАНИ ГК № 02.740.11.005, программами президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и „Квантовая физика конденсированных материалов“, а также грантом IRCSET (Ирландия).

Список литературы

- [1] Е.В. Астрова, Т.С. Перова, В.А. Толмачев, А.Д. Ременюк, J. Vij, A. Moore. ФТП, **37** (4), 417 (2003).
- [2] V. Tolmachev, E. Astrova, T. Perova, J. Pilyugina, A. Moore. Phys. Status Solidi C, **2** (9), 3288 (2005).
- [3] V.A. Tolmachev, E.V. Astrova, J.A. Pilyugina, T.S. Perova, A. Moore, J.K. Vij. Opt. Mater., **27** (5), 831 (2005).
- [4] G. Barillaro, A. Nannini, F. Pieri. J. Electrochem. Soc., **149** (3), 180 (2002).
- [5] G. Barillaro, A. Nannini, M. Piotta. Sensors Actuators A, **102**, 195 (2002).
- [6] E.V. Astrova, A.A. Nechitailov, V.A. Tolmachev, V.A. Melnikov, T.S. Perova. Phys. Status Solidi A, **206** (6), 1235 (2009).
- [7] E.V. Astrova, G.V. Fedulova. J. Micromech. Microeng., **19**, 095 009 (2009). <http://stacks.iop.org/JMM/19/000000>
- [8] V. Lehmann, H. Foll. J. Electrochem. Soc., **137**, 653 (1990).
- [9] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Wiley-VCH, 2002).
- [10] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. Mater. Sci. Eng. R, **39**, 93 (2002).
- [11] T. Geppert, S.L. Schweizer, U. Gosele, R.B. Wehrspohn. Appl. Phys. A, **84**, 237 (2006).
- [12] R.B. Wehrspohn, S.L. Schweizer, V. Sandoghdar. Phys. Status Solidi A, **204** (11), 3708 (2007).
- [13] E.V. Astrova, V.A. Tolmachev, G.V. Fedulova, V.A. Melnikov, A.V. Ankudinov, T.S. Perova. In: Appl. Phys. A, DOI 10.1007/s00339-009-5469-7.
- [14] Е.В. Астрова, В.А. Толмачев, Г.В. Федуллова, В.А. Melnikov, T.S. Perova. Изв. РАН. Сер. физ., **74** (1), 72 (2010).
- [15] Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов. ФТП, **42** (6), 747 (2008).
- [16] Е.В. Астрова, Т.Н. Боровинская, Т.С. Перова, М.В. Заморянская. ФТП, **38** (9), 1121 (2004).
- [17] A. Zubel, M. Kramkowska. Sensors Actuators A, **93**, 138 (2001).
- [18] A. Zubel, M. Kramkowska. Sensors Actuators A, **101**, 255 (2002).
- [19] V. Lehmann. Phys. Status Solidi A, **204** (5), 1318 (2007).
- [20] D. Nilsson, S. Jensen, A. Menon. J. Micromech. Microeng., **13**, S57, (2003).
- [21] E. van Veenendaal, K. Sato, M. Shikida, J. van Suchtelen. Sensors Actuators A, **93**, 219 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

Fabrication of one-dimensional photonic crystals by photo-electrochemical etching of silicon

*Yu.A. Zharova, G.V. Fedulova, E.V. Gushchina,
A.V. Ankudinov, E.B. Astrova, V.A. Ermakov*⁺,
T.S. Perova**

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

* Department of Electronic and Electrical Engineering,
University of Dublin, Trinity College,
Dublin 2, Ireland

+ St. Petersburg State University
of Information Technologies,
Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper analyzes deep periodic trench formation by photo-electrochemical etching of *n*-Si (100) with linear seeds on the surface. We formulate the criteria for a proper selection of the period of the seed grooves and of the etch current density versus the doping level of the substrate. A characteristic feature of the fabricated wall arrays is that the surface of their silicon side-walls is corrugated due to the presence of traces of merged macro-pores. The dependence of the side-wall roughness on the etching regime is investigated using atomic force microscopy, and an optimal current density for formation of the smoothest walls is found. The side-wall roughness in the structures with 7 and 9 μm period in Si of 15 Ohm · cm is estimated to be around 40 nm. It is shown that an additional treatment of the structures in alkaline solutions can decrease the side-wall roughness by a factor of 2.