

06

Исследование неоднородности фронта травления макропор в тонких пластинах n -Si

© А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова

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

E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 ноября 2006 г.

Установлена причина появления куполообразного фронта травления макропор в тонких образцах кремния при фотоэлектрохимическом травлении в ячейке с кольцевым анодным контактом. Показано, что она связана с радиальным падением напряжения в подложке и уменьшением плотности тока в центральной части образца. Исследовано влияние внешнего напряжения на форму фронта. Предлагаются способы регистрировать возникновение неоднородности в процессе травления по изменению зависимости интенсивности подсветки образца от времени и изменению вольт-амперной характеристики. Обсуждается эффективность различных мер, позволяющих получить однородные по площади глубокие макропоры.

PACS: 82.45.Vp, 81.05.Rm, 82.47.Nj

Введение. Технология получения глубоких макропор с вертикальными стенками путем фотоэлектрохимического травления кремния n -типа при подсветке обратной стороны пластины [1] получила широкое распространение. Одним из важнейших применений этой технологии является изготовление мембран со сквозными каналами, которые используют, в частности, в качестве электродов портативных топливных элементов [2–8]. Травление пор на большую глубину обычно ограничено процессом истощения электролита по глубине канала, что проявляется как нарушение пассивации стенок, приводящее к растравливанию пор в сторону (грушевидная форма нижней части пор). Максимальная глубина макропористого слоя зависит от режима травления и может достигать $500\ \mu\text{m}$ [9]. Для получения пор большой глубины и высокого качества требуются специальные меры: однородный исходный материал с высоким временем жизни неосновных носителей (дырок), программируемое изменение плотности тока, дополнительные

операции по подготовке образца и низкая температура электролита, при которой травление происходит с малой скоростью. На практике выбирают компромиссный вариант травления при постоянном токе, обеспечивающий требуемые глубину и качество пор при приемлемой скорости травления кремния со сравнительно невысоким временем жизни дырок. Одним из таких вариантов является травление в ячейке с кольцеобразным прижимным контактом по периферии образца. Было обнаружено, что в относительно тонких пластинах, где глубина пор составляет значительную часть общей толщины образца, фронт травления искажается, в какой-то момент центральная часть пластины вообще перестает травиться и получить глубокий пористый слой по всей площади образца не удается.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей фотоэлектрохимического травления макропор в тонких пластинах кремния и поиску путей получения глубоких пористых слоев с плоским фронтом.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала использовали полированные пластины монокристаллического кремния n -типа проводимости ориентации (100) с удельным сопротивлением $\rho = 3 \dots 20 \Omega \cdot \text{см}$, толщина которых составляла $\delta = 200 \mu\text{м}$. Пористая область формировалась в виде круга диаметром $D = 16 \dots 20 \text{мм}$. Фотоэлектрохимическое травление проводилось в электрохимической ячейке из фторопласта, схема которой приведена на рис. 1, а. Кремниевая пластина прижималась к аноду из нержавеющей стали, в центре которого было сделано отверстие для подсветки обратной стороны пластины. Для улучшения контакта на кремний наносили Ga–In эвтектику. В качестве электролита использовали 4%-ный водный раствор HF с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для лучшего смачивания Si в концентрации 5%. Сверху в электролит помещали платиновый электрод, играющий роль катода. Процесс травления проводили при постоянной разности потенциалов V между платиновым катодом и анодом. Ток в цепи задавался интенсивностью подсветки и рассчитывался исходя из площади и средней плотности тока 6mA/cm^2 . В процессе травления интенсивность подсветки приходилось изменять так, чтобы сохранить неизменным ток через образец. Интенсивность света галогеновой лампы регулировалась с помощью ЛАТРа. Для получения зависимости от времени освещенность измерялась с помощью люксметра через каждые 20–30 min. Разность потенциалов между Si и электролитом измеряли при помощи хлорсеребряного электрода сравнения. Макропоры с вертикальными

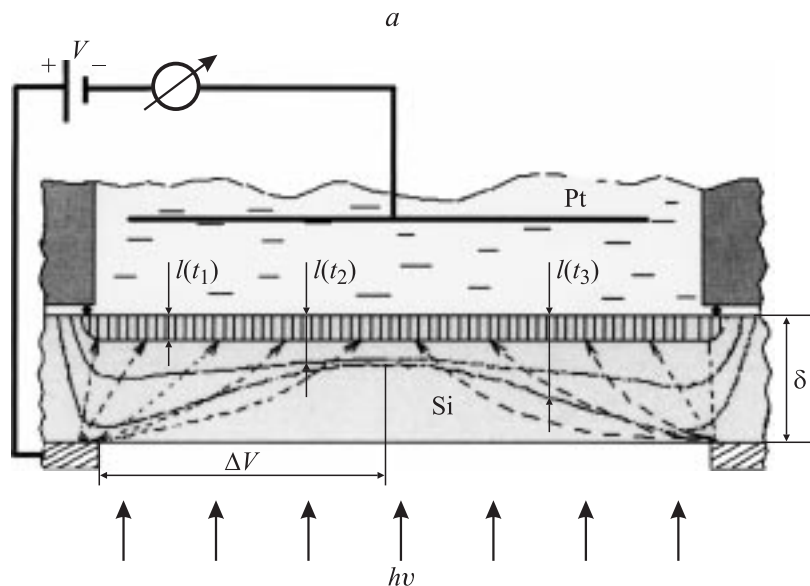


Рис. 1. Схема, поясняющая появление неоднородности фронта травления на разных этапах травления t_1 , t_2 и t_3 : a — пластина кремния в установке для фотоэлектрохимического травления; граница между пористым слоем и подложкой показана сплошными линиями, распределение тока в образце — пунктиром; b — распределение потенциала вдоль диаметра протравливаемой области в соответствующие моменты времени; c — ВАХ ячейки на разных этапах травления пластины n -Si с $\rho = 20 \Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной $\delta = 200 \mu\text{m}$.

стенками формировались в образце за счет явления самоорганизации (неупорядоченная решетка пор) [10].

Результаты эксперимента и обсуждение. Эффекты, связанные с неоднородностью разности потенциалов кремний–электролит по площади пластины при формировании макропористых слоев, проявляются следующим образом. Макропоры в центральной части имеют существенно меньшую глубину, чем у краев протравленной области. Фронт травления приобретает куполообразную форму. При вскрытии пор в таких образцах в центре пластины оставалась невскрытая область в виде круга (рис. 2). Эксперименты показали, что эффект сильнее выражен в образцах с более высоким удельным сопротивлением ρ и

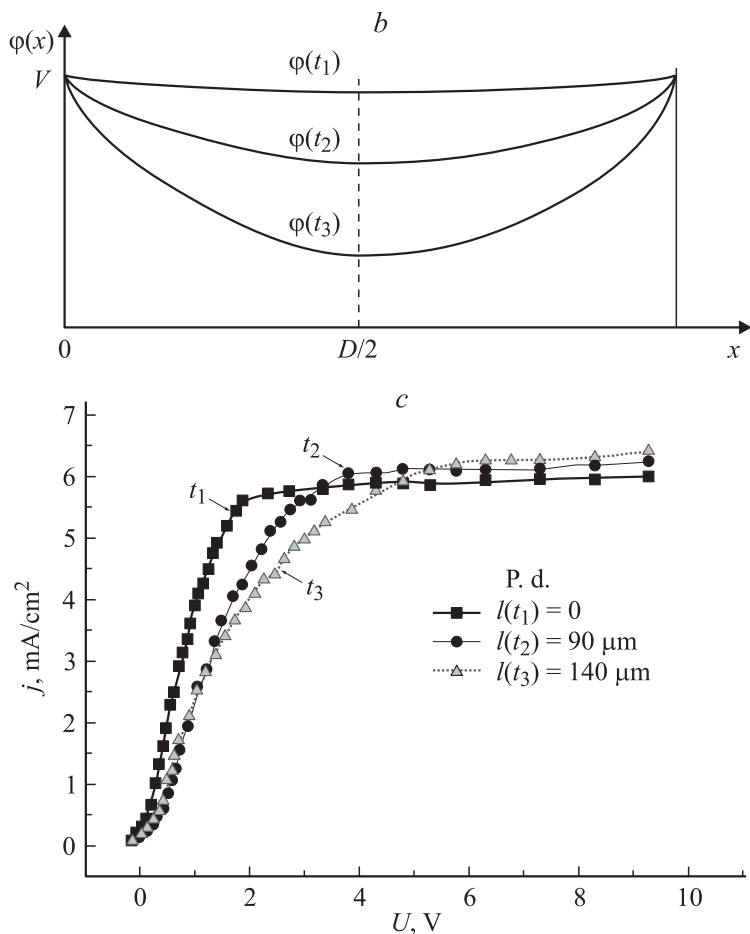


Рис. 1 (продолжение).

при травлении областей большего диаметра D . Кроме того, важную роль играет соотношение между исходной толщиной пластины δ и глубиной пор l . Все это позволило предположить, что эффект неравномерной скорости травления по площади образца обусловлен разным смещением Si-электролит. Поскольку Si-стенки между макропорами

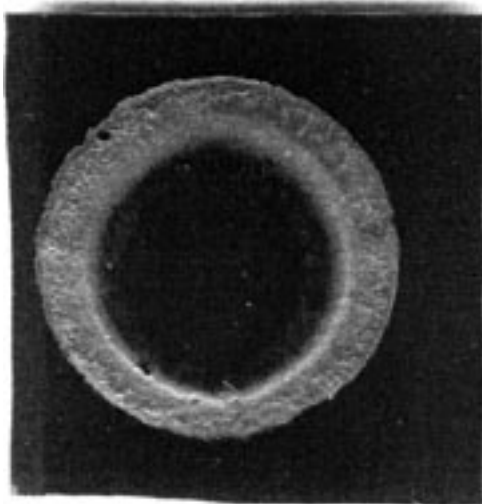


Рис. 2. Образец с куполообразным фронтом травления: фотография обратной стороны образца после вскрытия пор с помощью механического удаления подложки.

обеднены свободными носителями заряда (между n -Si и электролитом образуется обратносмещенный барьер Шоттки) [5], то сам пористый слой в процессе травления является высокоомным. Реакция растворения кремния с участием инжектированных светом дырок происходит на дне макропор, следовательно, электрический ток протекает от периферийного металлического контакта в область реакции в основном через непротравленную нижнюю часть подложки. Омическое падение напряжения от края пластины к центру

$$\Delta V \sim \frac{j\rho D}{\delta - l(t)}, \quad (1)$$

где j — среднее значение плотности тока, δ — толщина пластины, $l(t)$ — глубина пор, изменяющаяся во времени t . Оценки показывают, что ΔV для образцов Si с $\rho = 20 \Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной непротравленной подложки $\delta - l = 50 \mu\text{m}$, $D = 16 \text{ mm}$ и $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ может составить несколько единиц вольт. Следовательно, чем дальше от края образца,

тем меньше напряжение между Si и электролитом и ниже локальная плотность тока.

На рис. 1, *c* приведены вольт-амперные характеристики Si-электролит, измеренные в разные моменты времени от начала травления. Интенсивность подсветки подстраивалась так, чтобы ток в области насыщения ВАХ сохранялся неизменным. Для получения макропор с вертикальными стенками напряжение, при котором проводят процесс анодирования, выбирают в области насыщения тока, когда величина последнего определяется только интенсивностью подсветки, т.е. потоком дырок, необходимых для растворения кремния. Неравномерность напряжения смещения по площади образца при этом не приводит к неоднородности локальной плотности тока и не влияет на скорость травления. Из ВАХ видно, что по мере увеличения глубины пор (P.d. — на рисунке) наклон начального участка возрастает, что свидетельствует об увеличении сопротивления. Напряжение, соответствующее переходу к току насыщения, возрастает и сдвигается на 1–3 В. Это означает, что, работая при малых напряжениях, подаваемых на ячейку, центральные области образца могут оказаться при смещениях, которые не обеспечивают протекание тока необходимой плотности. В результате режим травления нарушается, поры расширяются, скорость их продвижения вглубь уменьшается, а при дальнейшем понижении потенциала травления центральной части образца и вовсе прекращается.

На рис. 1, *b* показано, как изменяется распределение потенциала по образцу по мере увеличения глубины пор, а на рис. 1, *a* — соответствующие этим глубинам профили травления. В начале анодирования пока подложка толстая настолько, что радиальное падение напряжения не слишком велико, фронт травления плоский. Когда глубина пор приближается к толщине пластины, фронт искривляется. Эксперименты показали, что, повышая внешнее напряжение, прикладываемое к ячейке, можно устранить неоднородность фронта или, по крайней мере, увеличить глубину пор, до которой эта однородность не нарушается.

Травление при фиксированном токе I в идеальном случае требует снижения со временем уровня освещенности E обратной стороны пластины, так как генерируемые светом дырки диффундируют на меньшее расстояние к зоне химической реакции

$$E = E_0 \exp(-vt/L),$$

где E_0 — освещенность в начале процесса, v — скорость травления, t — время, L — диффузионная длина дырок. Однако если в

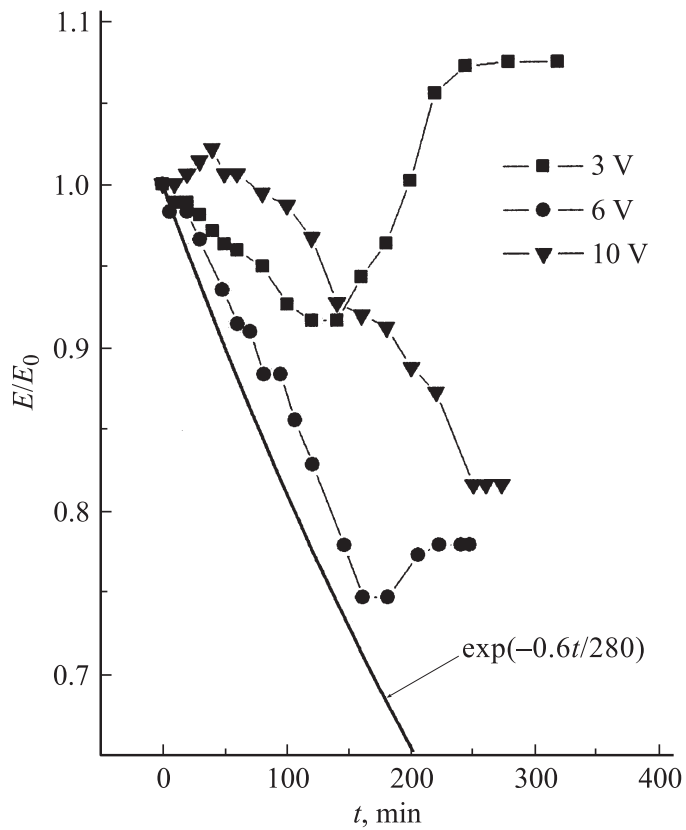


Рис. 3. Временные зависимости освещенности, необходимой для поддержания постоянной средней плотности тока на уровне $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ в процессе травления для разных значений внешнего напряжения $V = 3, 6$ и 10 V (экспериментальные точки) и расчетная зависимость (сплошная кривая).

некой части образца плотность тока уменьшается за счет снижения потенциала, то для поддержания $I = \text{const}$ во всем образце требуется дополнительно повысить освещенность. Таким образом, появление возрастающего участка на зависимости $E = f(t)$ свидетельствует об искривлении фронта травления. На рис. 3 приведены эксперименталь-

ные зависимости $E/E_0 = f(t)$, снятые в процессе травления при разном внешнем напряжении, полученные на n -Si с $\rho = 20 \Omega \cdot \text{см}$, $\delta = 200 \mu\text{м}$, диаметром области травления $D = 16 \text{ мм}$, и расчетная зависимость для $\nu = 0.6 \mu\text{м}/\text{мин}$ и $L = 280 \mu\text{м}$. Из кривых видно, что травление при более высоких напряжениях на ячейке позволяет сместить возрастающий участок кривой в область больших t , т.е. однородно травить поры на большую глубину. Большие внешние напряжения сохраняют смещение на границе Si-электролит таким, что локальная плотность тока практически не зависит от расстояния до контакта. Однако увеличение напряжения — нежелательный способ решения проблемы, так как может приводить к пробоем слоя объемного заряда, нарушению пассивации стенок и появлению дополнительных горизонтальных пор внутри стенок. Наилучшие результаты дает легирование обратной стороны пластины (формирование тонкого n^+ -слоя с помощью ионной имплантации или диффузии), но часто достаточно просто использовать более толстые образцы. В этом случае можно получить глубокий пористый слой, сохраняя относительно толстую непротравленную подложку. Недостаток состоит в необходимости использовать материал с высоким временем жизни неосновных носителей заряда, чтобы дырки могли дойти до дна пор в нужном количестве.

Выводы

- Причиной появления куполообразного фронта травления в тонких образцах кремния является радиальное падение напряжения в подложке. Максимальная глубина пористого слоя с плоским фронтом при прочих равных условиях увеличивается с уменьшением удельного сопротивления кремния и диаметра электрического контакта на пластине.
- Искажение фронта травления нарастает со временем травления, что вызвано растущим сопротивлением утончающейся подложки. Последнее вызывает увеличение со временем наклона начального участка ВАХ.
- Возникновение неоднородности в распределении тока приводит к изменению зависимости освещенности от времени травления и может быть зарегистрировано по появлению возрастающего участка на кривой $E = f(t)$.
- Увеличение внешнего напряжения или увеличение толщины образца приводят к уменьшению эффекта, а создание низкоомного слоя на обратной стороне пластины позволяет его практически полностью устранить.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и Национальной инновационной компании „Новые энергетические проекты“.

Авторы благодарят А.В. Нашекина за электронно-микроскопические исследования.

Список литературы

- [1] *Lehmann V., Foll H.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 653–659.
- [2] *Ohlsen L.* Extended Abstracts of the 4th Int. Conf. Porous Semiconductors–Science and Technology. Cullera-Valencia, Spain 14–19.03.2004 / Ed. L. Canhman, A. Nissipoulou, V. Parkhulik, Abstract I-3.
- [3] *Нота А.* Presentation at Small Fuel Cells Conference, April 3, 2006. www.neahpower.com.
- [4] *Астрова Е.В.* // Тез. докл. Российской конференции „Физические проблемы водородной энергетики“ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. С.-Петербург, 2004. С. 28–30.
- [5] *Волков Е.В., Старков В.В., Добровольский Ю.А., Гаврилин Е.Ю.* // Нано-и микросистемная техника. 2006. № 10. С. 40–46.
- [6] *Marsaco D.* Technological Research Division CEA Grenoble Center. <http://www.cea.fr/gb/publications/Clefs50/pdf/094a095marsacq-gb.pdf>.
- [7] *Lu G.Q., Wang C.Y., Yen T.J., Zhang X.* // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 821–828.
- [8] *Jingrong Yu, Ping Cheng, Zhiqi Ma, Baolian Yi* // Journal of Power Sources. 2003. V. 124. P. 40–46.
- [9] *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 277 p.
- [10] *Foll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G.* // Materials Science and Engineering. 2002. V. R 39. P. 93–141.