

# Формирование центров нуклеации макропор в кремнии с помощью ионной имплантации

© Е.В. Астрова<sup>†</sup>, Т.Н. Васюнькина

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

(Получена 2 июля 2000 г. Принята к печати 9 октября 2001 г.)

Исследовалась возможность получения регулярного рисунка центров нуклеации макропор в кремнии с помощью ионной имплантации вместо использования обычных V-образных затравочных ямок. Показано, что избирательное радиационное повреждение или локальное изменение типа проводимости достаточны для зарождения макропор в одних участках и пассивации других. Полученные результаты могут быть полезны для практического применения и для лучшего понимания процесса порообразования в кремнии.

## 1. Введение

Технология фотоэлектрохимического травления *n*-кремния ориентации (100) [1,2] позволяет получать регулярную систему макропор с вертикальными стенками и высоким аспектным отношением. Диаметр цилиндрических макропор лежит в диапазоне 0.5–25 мкм, глубина может достигать 500 мкм, т.е. позволяет получать сквозные каналы в пластинах Si стандартной толщины. Такой макропористый кремний является перспективным материалом для фотоники и оптоэлектроники [3–6], вакуумной электроники [7], твердотельной электроники [8,9] и микроэлектромеханики [10].

Механизм травления макропор при анодировании Si в растворах со фторсодержащими ионами, впрочем как и вообще процесс порообразования в кремнии, мало понятен. Существующие представления базируются на неустойчивости плоской поверхности и явлениях самоорганизации [11–13]. Экспериментально установлено, что плоская поверхность сначала травится равномерно, и лишь через некоторое время формируется слой, в котором и возникают центры нуклеации макропор, расположенные случайным образом, но с определенной равновесной плотностью, определяемой удельным сопротивлением Si [14].

На практике для получения регулярного рисунка макропор используется рельефная поверхность с углублениями в виде V-образных затравочных ямок, которые получают анизотропным травлением в растворе КОН через окисную или нитридную маску с помощью стандартной фотолитографии. Считается, что в вершине такой перевернутой пирамидки напряженность электрического поля максимальна, что и служит причиной ускоренного локального травления и зарождения макропоры [1]. Недавно было показано, что затравочные ямки могут иметь и другую форму или вовсе отсутствовать [15]. Кроме того, известно, что для получения рисунка микропористого светоизлучающего кремния на *n*-Si существенно создать на поверхности электрода локальные области, обладающие разным поверхностным потенциалом [16]. Тогда в процессе анодирования происходит

избирательное травление одних участков и пассивация других. Примером может служить также проецирование контрастного оптического изображения на кремниевую поверхность в процессе травления [17] или модификация поверхностных свойств с помощью облучения различными ионами [18–21].

Настоящая работа ставила своей целью исследовать возможности ионного облучения для получения упорядоченного рисунка макропор на плоской поверхности кремния.

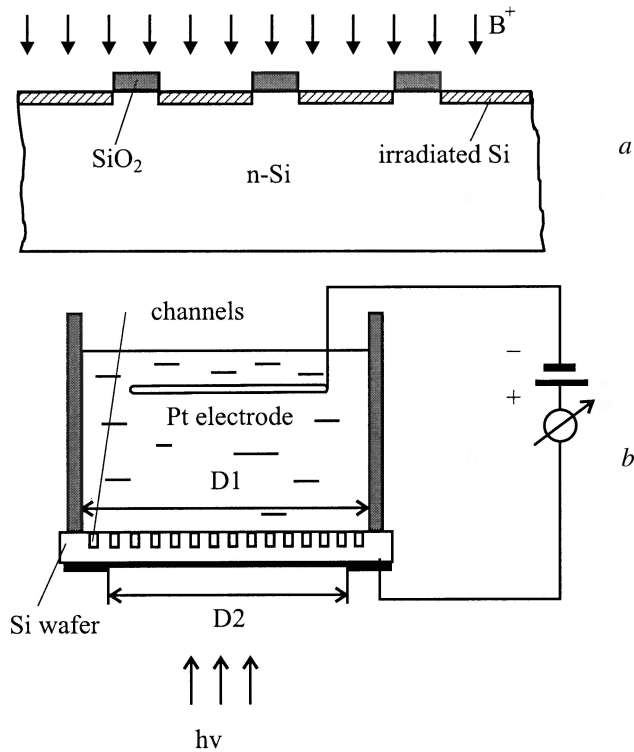
## 2. Эксперимент

В качестве исходного материала был взят кремний *n*-типа проводимости, легированный фосфором, удельное сопротивление которого  $\rho = 15\text{--}20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Полированные пластины толщиной 300 мкм имели кристаллографическую ориентацию (100). Фотошаблон представлял собой систему круглых отверстий диаметром 4 мкм, расположенных в вершинах правильного треугольника со стороной  $a = 12 \text{ мкм}$ . Использовалось 2 фотошаблона с одинаковым рисунком: темнопольный и светлопольный. Перед ионной имплантацией пластины окислялись и проводилась фотолитография по SiO<sub>2</sub>. Имплантация ионов бора осуществлялась при комнатной температуре на стационарном оборудовании, энергия ионов составляла  $E = 75\text{--}100 \text{ кэВ}$ , доза облучения  $D = 440\text{--}500 \text{ мкКл/см}^2$  ( $2.75 \cdot 10^{15}\text{--}3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). После удаления окисла пластины подвергались электрохимическому травлению в 4% водном растворе HF с подсветкой обратной стороны пластины собственным светом при напряжении  $U = 4 \text{ В}$  и плотности тока  $j = 3\text{--}10 \text{ мА/см}^2$  в течение 1–3 ч. Схема процесса приведена на рис. 1.

### Неотожженные образцы

Образцы, подвергшиеся анодированию сразу после имплантации (без термического отжига), демонстрировали формирование макропор в необлученных участках. На рис. 2, а показана поверхность образца, подвергнутого облучению через маску темнопольного фотошаблона,

<sup>†</sup> E-mail: east@pop.ioffe.rssi.ru



**Рис. 1.** Схема процесса получения регулярной системы макропор. *a* — облучение ионами бора через окисную маску (в образцах без отжига облученные области представляют собой кремний с большим числом дефектов, а в отожженных образцах — участки с инвертированным типом проводимости  $p^+$ ). *b* — ячейка для анодирования.

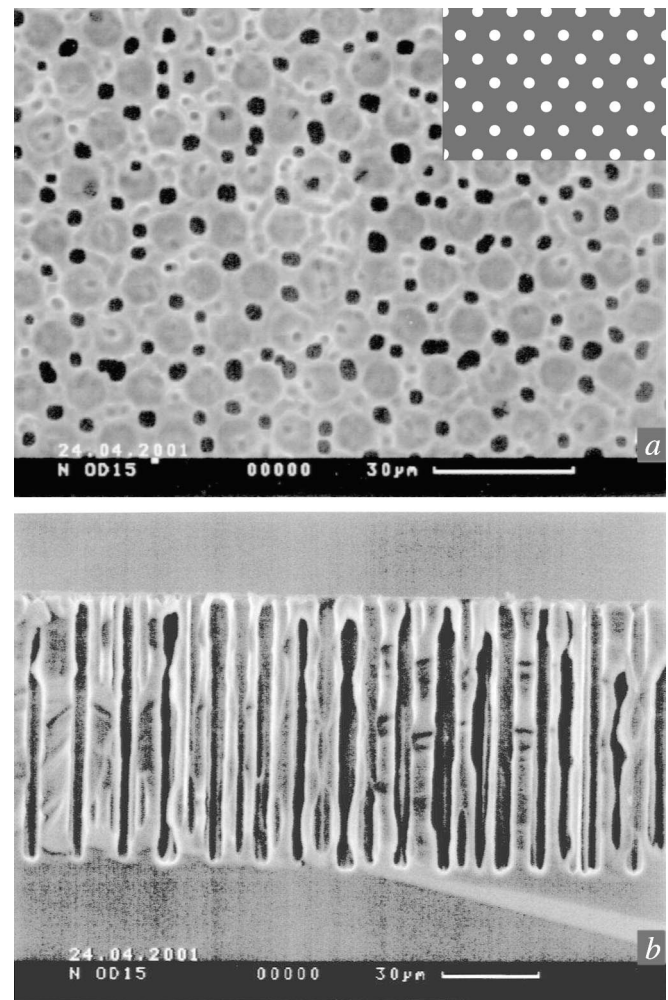
а на рис. 2, *b* — его поперечное сечение. В облученных окнах образовался тонкий слой микропористого кремния (круглые области серого цвета), и вокруг них черные отверстия макропор. Наблюдается преимущественная локализация макропор вне нарушенных ионами областей, но зарождение их происходит случайным образом и регулярного рисунка не получается.

Использование светлопольного фотошаблона привело к тому, что центрами зарождения макропор оказались необлученные участки поверхности внутри круглых областей малого размера и сформировалась система каналов (рис. 3). Ток анодирования на начальном этапе в течение 5–10 мин сильно возрастал, что можно объяснить переходом фронта травления из высокоомного облученного слоя, занимающего большую часть поверхности, в подложку. На имплантированной поверхности вокруг макропор образовался слой микропористого кремния, причем макропора выглядит в нем как кратер (рис. 3, *a* и *b*). Микропористый Si был удален кратковременной обработкой пластин в 2.5% растворе KOH. На поперечном сечении такого образца видны равноотстоящие друг от друга макропоры глубиной 46 мкм. На вставке к рис. 3, *c* видно, что диаметр зародившихся макропор возрастает на начальном участке до стационарного значения  $\sim 7$  мкм, что указывает на эффект так

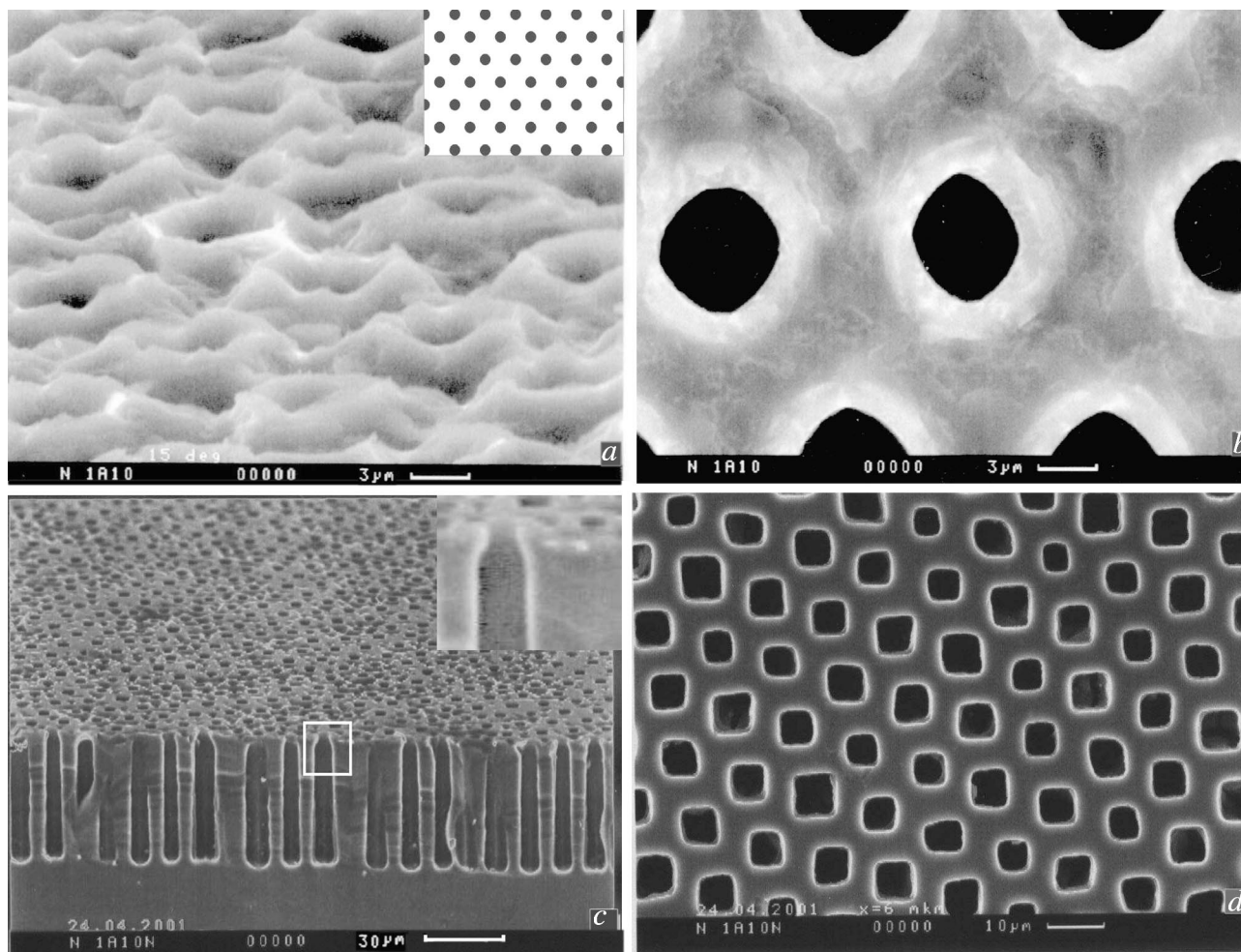
называемого бутылочного горлышка, характерного для самозарождающихся макропор [14]. Вид сверху после удаления с поверхности пластины слоя толщиной 6 мкм с помощью механической полировки (рис. 3, *d*) демонстрирует формирование регулярного рисунка макропор с треугольной „решеткой“ фотошаблона.

#### Отожженные образцы

Вторая группа имплантированных образцов подверглась перед анодированием термообработке на воздухе (1050°C, 30 мин), при которой отжигается основная часть радиационных дефектов и происходит активация бора. Здесь был использован темнопольный фотошаблон. В результате в области круглых окон образовались островки  $p$ -типа проводимости. После анодирования в облученных окнах образовался микропористый Si, они



**Рис. 2.** *a* — SEM-изображение имплантированного образца без отжига после анодирования, для которого использовался темнопольный фотошаблон (показан на вставке). Нуклеация макропор произошла преимущественно вне облученных круглых окон (черные точки — макропоры, регулярные серые кружки — разупорядоченные имплантацией области). *b* — тот же образец, поперечное сечение.



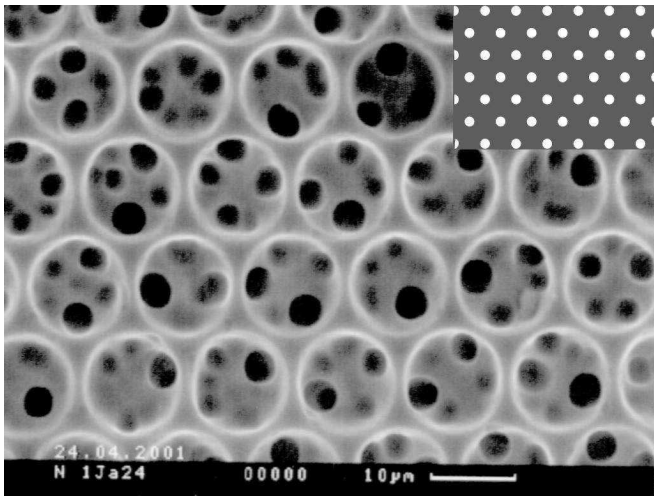
**Рис. 3.** SEM-изображение имплантированного образца без отжига после анодирования, для которого использовался светлопольный фотошаблон (показан на вставке к рис. 3, *a*). *a* — поверхность, покрытая слоем микропористого кремния (вид под углом). *b* — то же, вид сверху. *c* — поперечное сечение и поверхность пластины после удаления слоя микропористого кремния в 2.5%-м растворе KOH (на вставке показана верхняя часть макропоры, или „бутылочное горлышко“). *d* — вид сверху после удаления верхнего слоя толщиной 6 мкм с помощью механической полировки.

увеличились в диаметре до 11 мкм, и внутри этих окон зародились макропоры (рис. 4). В некоторых кругах это была единственная макропора, в других — их несколько (три, четыре). В этом случае центры нуклеации располагаются преимущественно на облученной части поверхности, а необлученные области оказываются пассивированы.

### 3. Обсуждение результатов

Высокая доза облучения приводит к сильному разупорядочению кремниевой подложки и, как следствие, к существенному изменению его электрофизических параметров (росту удельного сопротивления, уменьшению времени жизни неосновных носителей и снижению подвижности основных). Толщина нарушенного слоя соответствует средней длине пробега ионов бора и составляет около 400 нм. Таким образом, на поверхности

существуют одновременно области с разной электропроводностью и разным поверхностным потенциалом. Как известно, на границе электролит–Si образуется барьер Шоттки, смещенный для *n*-Si в обратном направлении. Растворение Si происходит благодаря притоку дырок, генерируемых светом на обратной стороне пластины. В силу этих причин плотность тока анодирования перераспределяется, и скорость травления разных участков оказывается разной. Возникающего контраста оказывается достаточно для нуклеации пор там, где эта скорость выше. Нарушенная облучением поверхность пассивируется не полностью, здесь формируется относительно тонкий микропористый слой. Наблюдаемый эффект согласуется с данными работ [18–20], получившими в процессе окрашивающего и электрохимического травления образование микропористого слоя в областях, не подвергшихся облучению ионами Ga<sup>+</sup> и Si<sup>+</sup>, и пассивацию облученных участков. Следует отметить, что



**Рис. 4.** SEM-изображение поверхности кремния с макропорами в образце, подвергшемся термическому отжигу после имплантации (использован темнопольный фотошаблон).

появление обратного контраста, в соответствии с результатами [16], можно было наблюдать при анодировании неотожженных образцов без подсветки в режиме пробоя: в облученных локальных областях формировался тонкий слой микропористого Si, который отличался по цвету от остального кремния, что обусловлено ускоренным травлением дефектного слоя.

В образцах, отожженных после имплантации, Si в облученных круглых окнах изменил тип проводимости в результате активации бора. Доза имплантации такова, что здесь образовался сильно легированный  $p^+$ -слой с низким сопротивлением. Таким образом, поверхность, контактирующая с электролитом, опять неоднородна. В этом случае скорость травления облученных областей больше, так как в них выше концентрация дырок. Здесь сначала произошло изотропное травление с образованием микропористого кремния (отсюда увеличение диаметра круглых окон), а затем уже нуклеация макропор, по существу случайным образом. Преимущественное расположение макропор внутри круглых окон обусловлено, по-видимому, „фокусировкой“ линий тока и опережающим травлением этих областей. Их плотность составляет  $1.33 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , что близко к равновесной плотности стабильно растущих макропор для использованного материала подложки [14]. Однако размеры областей ускоренного травления несколько превышают среднее расстояние между соседними порами с равновесной плотностью (8.7 мкм), что создает благоприятные условия для появления нескольких центров нуклеации.

Возникает также вопрос, насколько велик должен быть контраст локальной скорости травления, чтобы обеспечить нуклеацию макропор в требуемых местах. Мы попытались задержать процесс травления вне окон темнопольного фотошаблона с помощью задублированного фоторезиста на образцах без какого-либо облучения.

Фоторезист начал отслаиваться через 90 мин после начала процесса. Рисунок темнопольного фотошаблона отобразился на поверхности в виде рельефных кружочков, однако макропоры распределены случайным образом по всей поверхности пластины. Очевидно, что такой способ локальной пассивации, в отличие от маскирования с помощью нитрида кремния [15], неэффективен.

#### 4. Заключение

Таким образом, продемонстрировано, что неоднородности на плоской поверхности Si (избирательное разупорядочение или локальное изменение типа проводимости) приводят при фотоанодировании к преимущественной нуклеации макропор в одних областях и пассивации в других. Если расстояние между заданными таким образом затравочными центрами соответствует значению удельного сопротивления подложки и сам размер областей нуклеации достаточно мал, то последние, как при традиционном использовании V-образных углублений, позволяют получить регулярную структуру макропор с вертикальными стенками.

Использование ионной имплантации для формирования центров, где происходит зарождение макропор, может оказаться полезным при формировании рисунка с субмикронными размерами в случае применения фокусированного ионного луча или при использовании подложки с ориентацией, отличной от (100). Кроме того, полученные результаты представляют интерес для лучшего понимания процесса порообразования в кремнии.

Авторы признательны А. Нашекину, Г. Морозу и Л. Границыной за получение изображений на сканирующем электронном микроскопе, полезное обсуждение и помощь при проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Научной программы СПбНЦ 2001 года, гранта НШ 00.15.96.770 и проектов по программе „Физика наноструктур“ № 97-1039 и 99-1107, поддержанных Министерством науки и технологий РФ.

#### Список литературы

- [1] V. Lehmann, H. Foll. J. Electrochem. Soc., **137**, 653 (1990).
- [2] V. Lehmann. J. Electrochem. Soc., **140**, 2836 (1993).
- [3] U. Gruning, V. Lehmann. Appl. Phys. Lett., **68**, 747 (1996).
- [4] S.W. Leonard, J.P. Mondia, H.M. van Driel, O. Toader, S. John, K. Busch, A. Birner, U. Gosele, V. Lehmann. Phys. Rev. B, **61**, R2389 (2000).
- [5] A. Chelnokov, K. Wang, S. Rowson, P. Garoche, J.-M. Lourtioz. Appl. Phys. Lett., **77**, (19), 2943 (2000).
- [6] J. Schilling, F. Muller, S. Matthias, R.B. Wehrspohn, U. Gosele, K. Busch. Appl. Phys. Lett., **78**, 1180 (2001).
- [7] Ch. Beetz, R. Boerstler, J. Steinbeck, B. Lemieux, D. Winn. Nucl. Instr. a. Meth. in Physics Research A, **442**, 443 (2000).
- [8] V. Lehmann, W. Honlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, J. Willer. Thin Sol. Films, **276**, 138 (1996).

- [9] E.V. Astrova, V.B. Voronkov, I.V. Grekhov, A.V. Naschekin, A.G. Tkachenko. Phys. St. Sol. (a), **182**, 145 (2000).
- [10] H. Ohji, P.J. Trench, K. Tsutsumi. Sensors and Actuators, **82**, 254 (2000).
- [11] R.B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam. J. Electrochem. Soc., **145**, 2958 (1998).
- [12] R.B. Wehrspohn, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. J. Electrochem. Soc., **146**, 3309 (1999).
- [13] H. Foll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse. Phys. St. Sol. (a), **182**, 7 (2000).
- [14] M.H. AlRifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Foll. J. Electrochem. Soc., **147**, 627 (2000).
- [15] H. Ohji, P.J. Trench, S. Izuo, K. Tsutsumi. Sensors and Actuators, **85**, 390 (2000).
- [16] P. Schmuki, L.E. Erikson, D.J. Lockwood. Phys. Rev. Lett., **80**, 4060 (1998).
- [17] V.Y. Doan, M.Y. Sailor. Appl. Phys. Lett., **60**, 619 (1992).
- [18] A.J. Steckl, J. Xu, H.C. Mogul, S. Morglu. Appl. Phys. Lett., **62**, 1982 (1993).
- [19] J. Xu, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **65**, 2081 (1994).
- [20] X.-M. Bao, H.-Q. Yang. Appl. Phys. Lett., **63**, 2246 (1993).
- [21] S.P. Duttgupta, C. Peng, P.M. Fauchet, S.K. Kurinec, T.N. Blanton. J. Vac. Sci. Technol. B, **13**, 1230 (1995).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Occurrence of the macropore nucleation centers in silicon as a result of ion implantation**

*E.V. Astrova, T.N. Vasunkina*

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

**Abstract** Instead of commonly used V-shaped pits when decorating the pattern of the macropore nucleation centers in Si, application of ion implantation has been studied. It is shown that selective radiative damage or local conductivity type conversion lead to macropore nucleation in certain regions and block the process in other ones. After photoanodization a regular pattern of macropores has been obtained. Results obtained can be of interest both for practical application and for explanation of pore origin in silicon.