

УДК 621.383

Т.Ю. Білик

Морфологія поверхні мікроструктурованого пористого кремнію

В роботі при помощи РЭМ-исследований изучалась морфология поверхности микро-структурированных слоев пористого кремния полученных химическим способом. Конфигурация пор, их размеры и количество зависят, прежде всего, от типа, ориентации и уровня легирования основы. При наличии большого количества дефектов (низкоомные и неполированные подложки) поры узкие (до 100 нм) и длинные (до 10 мкм). Круглые поры диаметром до 1 мкм образуются на полированных и высокоомных подложках. Толщина пористого слоя зависит от времени травления.

In the paper surface morphology and pore structure of stain etched porous silicon layers depending on wafer type and characteristics are analysed. SEM-microphotography shows that pore's geometry correlate with defects density on the wafer surface. In the case of high quantity of defects (low-resistance or matt wafers) pores are 10µm long and 100 nm width. On polished and high-resistance wafers pores have circular shape with diameter up to 1 µm. Thickness of porous layer depends on etching time.

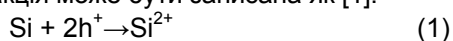
Ключевые слова: пористый кремний, РЕМ, микроструктура, макрорельеф, химическое травление

Вступ

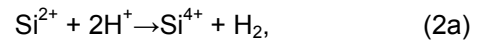
Мікроструктурований пористий кремній є матеріалом з великими перспективами використання у електроніці, перш за все завдяки своїм функціональним та оптичним властивостям. Морфологія поверхні пористого кремнію і механізм його утворення досі є недостатньо дослідженими, особливо при використанні методу хімічного травлення. В даній роботі проведено РЕМ-дослідження шарів пористого кремнію утвореного на різних основах та на різній глибині.

1. Механізм утворення пор та нанокристалітів при хімічному та електрохімічному травленні

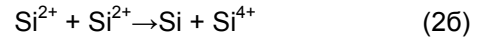
Основними є дві реакції що протікають послідовно. Перша з них безпосередньо пов'язана з переносом заряду через міжфазну границю кремній/розчин і протікає за участю дірок h^+ . В іонній формі ця реакція може бути записана як [1]:



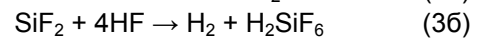
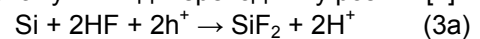
Утворені при цьому іони Si^{2+} нестійкі. Тому надалі вони або окислюються, наприклад, іонами водню:



або беруть участь у реакції диспропорціонування за схемою:



В результаті реакції (2б) утворюється вторинний атомарний кремній у кількості, рівній половині іонів кремнію, що беруть участь у цій реакції, а друга його половина зв'язується присутніми у розчині іонами F^- , утворює міцні комплексні іони $[\text{SiF}_6]^{2-}$ і в такому вигляді переходить у розчин [2]:



Реально обидві вторинні реакції (2a) та (2б) протікають паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту. Іони Si^{2+} , що утворилися в результаті реакції (1), можуть адсорбуватися поверхнею кремнію в місцях їх утворення або дифундувати у розчин у вигляді комплексних іонів $[\text{SiF}_6]^{2-}$ і адсорбуватися на деякій відстані від місця утворення.

Потім вступають в силу реакції (2a) та (2б). Реакція диспропорціонування вимагає, щоб два іони Si^{2+} обмінялись своїми зарядами. Таким чином, диспропорціонуванню піддаються іони, адсорбовані поверхнею кремнію.

Вторинні нейтральні атоми кремнію, що утворюються по реакції (2б), також спочатку опиняються адсорбованими поверхнею кремнієвої основи. При цьому на поверхні кремнію утворюються своєрідні початкові дефекти – «зайві» поверхневі атоми кремнію. Концентрація атомів, що повторно кристалізуються протягом однієї секунди на поверхні кремнієвої основи, співрозмірна чи перевищує поверхневу концентрацію вихідної ґратки. За цих умов утворені атоми кремнію не мають реальної можливості рівномірно добудовувати кристалічну ґратку вихідного кремнію. Більш ймовірним стає хаотичний розподіл вторинних атомів кремнію по поверхні основи, у тому числі з утворенням агрегатів, що складаються з кількох атомів вторинного кремнію. Ці утворення можуть знову розчинятися відповідно до реакції (1). Проте в результаті квантово-розмірного розширення забороненої зони їх електричний опір може виявитися набагато більшим, що підвищує стійкість кремнієвих агрегатів до розчинення. Таким чином, на поверхні кремнію виникають статично розподілені острівки з підвищеною стійкістю до розчинення (поверхневі нанокристаліти). Тим самим забезпечується перша стадія утворення нанок-

ристалічного кремнію – виникнення поверхневих неоднорідностей квантово-розмірного масштабу. Надалі кремній буде розчинятися переважно у проміжках між нанокристалічними агрегатами, тобто почнеться утворення і поглиблення пор.

Одночасно з утворенням пор продовжується нарощування вторинного кремнію по всій поверхні нанокристалічного кремнію, у тому числі і на стінках пор. Його високий питомий опір в тонких стінках пор забезпечує підвищену стійкість стінок пор до розчинення і сприяє росту крупних пор в глибину основи. Осідання вторинного кремнію на стінках пор також відбувається у вигляді окремих розрізнених агрегатів, що дозволяє утворюватись мілким боковим відгалуженням пор. Таким чином, згідно нашим уявленням в пор-Si утворюються дві системи пор: крупні «магістральні» пори мікрометрової ширини, що йдуть у глибину основи на десятки мікрометрів і які добре видно у оптичні мікроскопи, і значно більш короткі «нанопори», що відгалужуються від крупних пор. Непрямим підтвердженням можливості утворення вторинних кремнієвих агрегатів з кристалічною структурою (нанокристалітів) є отримання пористих шарів на основах з аморфного кремнію, що люмінісцують у видимій області спектру.

Діаметр пор та товщина стінок визначається товщиною шару об'ємного заряду який формується на межі електроліту та кристалічного кремнію. Таким чином діаметр пор має такий самий порядок як і товщина об'ємного заряду. Товщина стінок зазвичай є меншою за подвійну товщину об'ємного заряду. Через перекривання двох сусідніх об'ємних зарядів стінки пор з'єднані на носії заряду і не є провідними. Якщо ж товщина стінок є більшою за подвійну товщину об'ємного заряду, їх розчинення може продовжуватися з утворенням нових пор у стінках. Якщо відносна швидкість розчинення на дні пори і на її вершині порівняні, то основне розчинення відбуватиметься по краю дна пори, швидше, аніж заглиблюватиметься її вершина. При цьому утворюватимуться широкі пори з тонкими стінками. Якщо ж швидкість розчинення на вершині пори буде високою, то край дна швидко переміщується на стінки, де розчинення обмежується нестачею вільних носіїв і утворюються глибокі і дрібні пори з товстими стінками [4]

1.1. Вплив кристалографічної орієнтації основи на процес формування пористого шару

За інших однакових умов швидкість травлення основ з орієнтацією (111) приблизно вдвічі менша за швидкість травлення основ з орієнтацією (100) [5].

У випадку використання основи з орієнтацією (111) процес росту пор в глибину кремнієвої основи уповільнюється тим, що напрямок [111], перпендикулярний до поверхні основи, відповідає найменшій швидкості реакції. Тому пори, що утворюються, вибирають напрямок, що розташований під кутом до поверхні. Фронт травлення в даному випадку просувається в глибину основи дуже повільно і значна частина енергії процесу травлення використовується для розтравлення квантових ниток, що призводить до їх подрібнення і відповідно збільшенню кількості кластерів меншого розміру [6]. При травленні основи з орієнтацією (111) крізь маску у вигляді тонких смуг шириною 2-10 мкм фронт травлення є симетричним з практично вертикальними стінками і округленим дном [5] (рис. 1а)

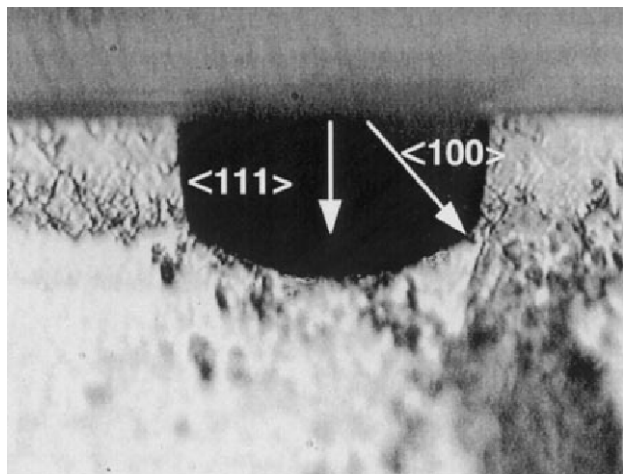
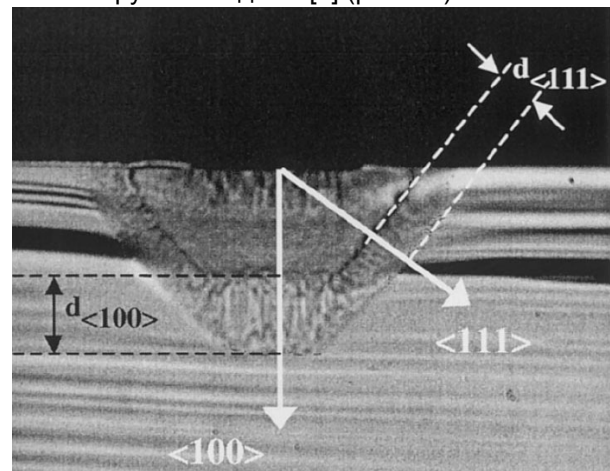


Рис. 1. Оптична мікрофотографія фронту травлення пористого кремнію на різних основах з різною кристалографічною орієнтацією (а - (111), б - (100) при травленні крізь маску [5])

Зовсім інша картина спостерігається при формуванні шарів пористого кремнію на основах з кристалографічною орієнтацією (100). Фронт травлення кристалічного кремнію просувається у глибину основи набагато швидше, оскільки напрямку [100] відповідає максимальна

швидкість травлення. При цьому процес розтравлення стінок між порами ускладнений тим, що він відбувається у напрямках, для яких характерні менші швидкості реакції. Одночасно з наростанням пор продовжується рекристалізація вторинного кремнію по всій поверхні пористого шару, у тому числі і на внутрішній поверхні пор. Високий питомий опір кластерів кремнію водночас з квантово-розмірними ефектами в тонких стінках пор призводить до підвищення стійкості до розчинення на стінках пор і локалізації процесу розчинення на дні пор. За рахунок цього утворюються глибокі пори з невеликим діаметром [6]. При травленні крізь маску фронт травлення є V-подібним [5] (рис. 1б).

1.2. Вплив типу провідності основи на процес формування пористого шару

Попереднє легування основи має подвійний вплив на швидкість утворення пористого шару та його морфологію. По-перше, домішки збільшують кількість дефектів структури, що сприяє більш швидкому розчиненню кремнію. По-друге, з реакції (1.1) випливає, що швидкість її протікання на пряму пов'язана з кількістю «дірок». Таким чином швидкість утворення пористого кремнію на основах р-типу повинна бути значно вищою за швидкість травлення основ n-типу. Це підтверджується і експериментальними результатами [5].

Для дослідження конфігурації фронту травлення на основах різного типу провідності застосовують маски зі смуг шириною 2-10 мкм. На основах з орієнтацією (100) n-типу отримують V-подібну конфігурацію (рис 2а), а на основах р-типу близьку до U-подібної (рис.2б). Така відмінність пов'язана з різним співвідношенням швидкості травлення по кристалографічних напрямках. Для n-типу співвідношення швидкості в напрямках $\langle 111 \rangle$ до $\langle 100 \rangle$ складає 0.5-0.6, тоді як для р-типу воно близьке до 1 [5].

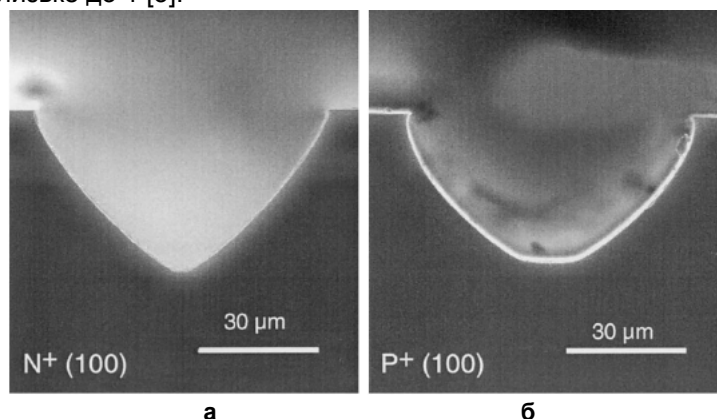


Рис. 2. СЕМ мікрофотографія фронту травлення пористого кремнію на різних основах (а – n-Si, б – p-Si) при травленні крізь маску[5]

2. Отримання зразків

В роботі досліджувалися шари мікроструктурованого кремнію, отримані шляхом хімічного травлення пластин монокристалічного кремнію орієнтації [100] р-типу (КДБ-1, 10, 40) та n-типу (КЕФ-4.5), а також текстурованого та не текстурованого кремнію для виробництва сонячних елементів (solar grade) та орієнтації [111] р-типу (КДБ-10) та n-типу (КЕФ-4.5) у розчині 100 мл $\text{HF} + 2 \text{ г NaNO}_2 + x \text{ H}_2\text{O}$ протягом 30-90 с

3. Морфологія поверхні пористого кремнію утвореного на різних основах

Процес утворення пористого шару умовно можна поділити на два етапи – процес розчинення кремнієвої основи з утворенням пор, та процес осідання на поверхню вторинних кристалітів та аморфної матриці зі значним вмістом фтору та кисню. При цьому при тривалості травлення до 5 хвилин існуючий макрорельєф поверхні (наприклад лужне текстурування чи сліди хімічно-механічного шліфування) зберігається (рис 3). У випадку текстурованої поверхні пори утворюються тільки біля основ пірамід, а осідання кристалітів відбувається по всій поверхні (рис 3а). У всіх інших випадках пори рівномірно розподіляються по всій поверхні. Для низькоомних неполірованих основ як n так і р-типу характерна видовжена конфігурація пор (рис 3а, б, в, з). Розміри пор складають від одиниць до десятків мікрометрів в довжину і близько ста нанометрів в ширину. На полірованих (рис 3г, ж) та високоомних основах (рис 3д, е) утворюються дрібні пори (менше 0.5 мкм) ближчі до округлої форми, що говорить про взаємозв'язок між конфігурацією пор та кількістю механічних та домішкових дефектів поверхні.

Товщина пористого шару і глибина рельєфу залежить від тривалості травлення.

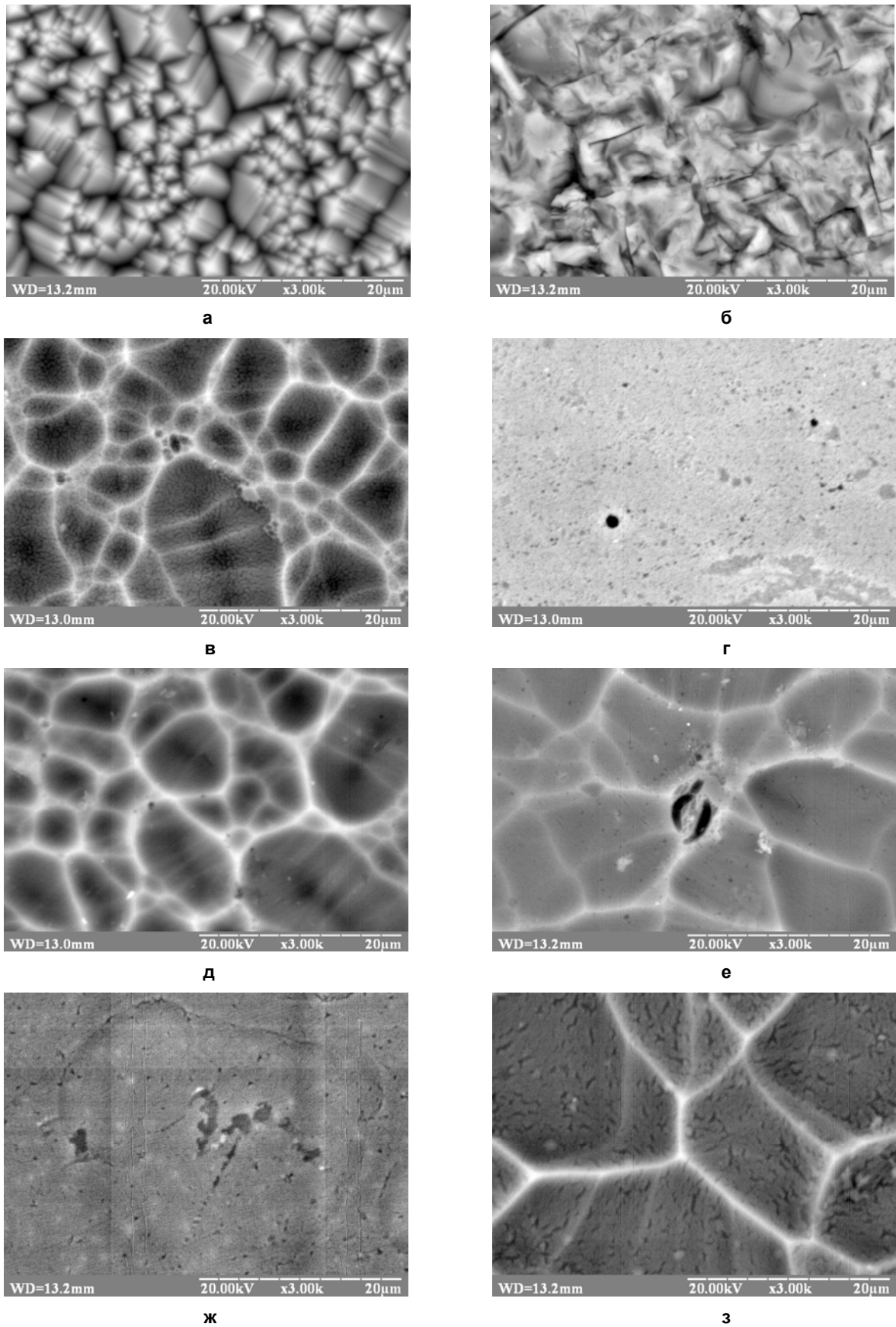


Рис. 3. Пористий кремній, утворений на різних основах шляхом травлення протягом 60 с (а – текстурований «сонячний» кремній ([100], 1 Ом/кв); б – «сонячний» кремній ([100], 1 Ом/кв); в – КДБ-1 [100]; г – КДБ-1 [100], полірований; д – КДБ-40 [100]; е – КДБ-10 [111]; ж – КЕФ-4.5 [100], полірований; з – КЕФ-4.5 [111])

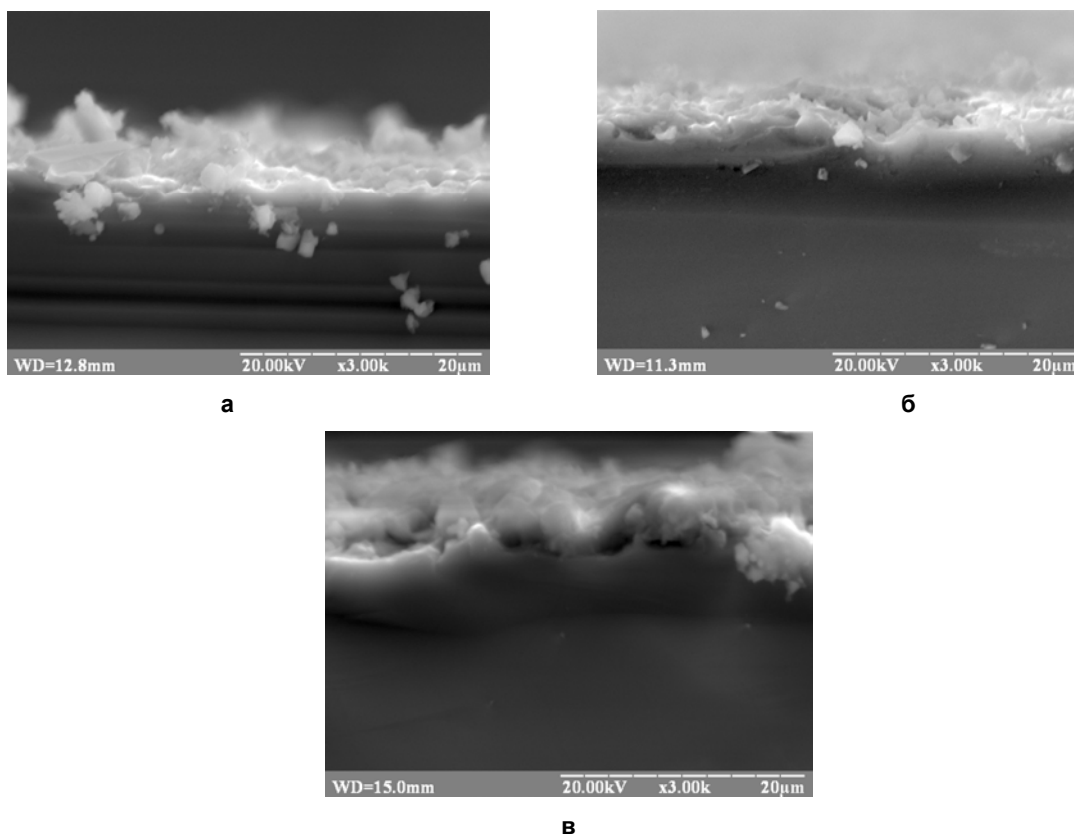


Рис. 4. Пористий кремній, утворений на поверхні «сонячного» кремнію шляхом травлення протягом 30с (а), 60с (б) та 90с (в)

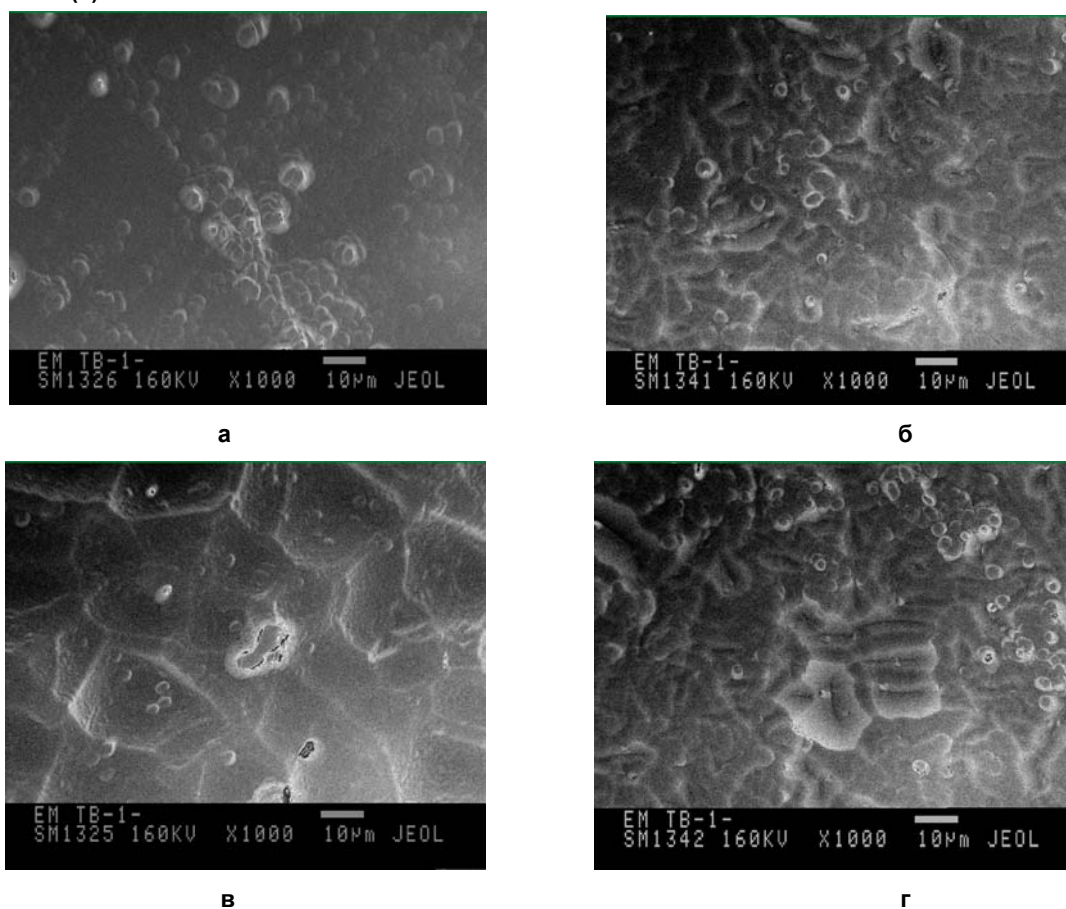


Рис. 5. Пористий кремній, утворений на різних основах шляхом травлення протягом 60 с після додаткової очистки поверхні аргоном (а – КЕФ-4.5 [100], полірований; б – КДБ-1 [100]; в – КЕФ-4.5 [111], г – КДБ-1 [111])

Зі збільшенням тривалості травлення рельєф стає більш однорідним внаслідок розчинення вторинних кристалітів, водночас загальна товщина пористого шару збільшується.

Внаслідок осідання вторинних кристалітів утворюються як «відкриті» так і «закриті» пори. Для дослідження цього явища та очистки поверхні застосовувалося іонне травлення аргонном протягом 30 хв. Згідно з [6] швидкість травлення при такій обробці складає близько 100 Å/хв.

Висновки

Морфологія поверхні та конфігурація пор у пористому кремнії залежить від параметрів кремнієвої основи. На низькоомних основах з великою кількістю механічних дефектів поверхні утворюються продовгуваті пори, а на високоомних та/або полірованих – круглі. В разі наявності макрорельєфу при тривалості травлення до 5 хв пористий шар утворюється не змінюючи його. Процес утворення пористого шару полягає як у травленні пор в глибину основи, так і в осіданні вторинних кристалітів на поверхню, внаслідок чого частина пор «закривається»

Література

1. *Canham L.T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl.Phys.Lett.* – 1990. – Vol. 57, №10. – P.1046 – 1048.
2. *Pushpendra Kumar, Peter Lemmens, Manash Ghosh, Frank Ludwig, Meinhard Schilling* Effect of HF concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon // *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials.* – 2009. – Volume 2009 – Article ID 728957, p.7
3. *Emily J. Anglin, Lingyun Cheng, William R. Freeman, Michael J. Sailor* Porous silicon in drug delivery devices and materials // *Advanced Drug Delivery Reviews* – 60 (2008), – P. 1266-1277
4. *Pushpendra Kumar, Patric Huber* Effect of etching parameter on pore size and porosity of electrochemically formed nanoporous silicon // *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials.* – 2007. – Volume 2007 – Article ID 89718, p.4
5. *M. Guendouz, P. Joubert, M. Sarret* Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates // *Materials Science and Engineering* – B69-70 (2000), – P. 43 – 47
6. *Мазель Е.З., Пресс Ф.П.* Планарная технология кремниевых приборов, - М., «Энергия», - 1974, - 384 с.