



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-1-59-66>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 544.653

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН НА МЕХАНИЗМ ИХ АНОДИРОВАНИЯ

ГРЕВЦОВ Н.Л., КЛИМЕНКО А.В., ГУРБО А.Д., БОНДАРЕНКО В.П.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Поступила в редакцию 26 сентября 2019

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. Проведено исследование влияния кристаллографической ориентации кремниевых пластин на процесс формирования слоев пористого кремния методом электрохимического анодирования во фтористоводородной кислоте. Анализ изображений сколов образцов с различной кристаллографической ориентацией, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, показал, что поры в пористом кремнии на пластинах с ориентацией (111) имеют более разветвленный древообразный вид и большую пористость по сравнению с таковыми на пластинах с ориентацией (100). Данная особенность объясняется различиями в строении приповерхностного слоя кристалла и количестве связей Si-Si в разных направлениях. Так, у кристалла с ориентацией (100) каждый поверхностный атом кремния имеет две связи, соединяющие его с находящимися ниже атомами, а также две поверхностные оборванные связи, способные вступать во взаимодействие с ионами фтора. При анодировании путем инжекции электронов в кремний прикладывается энергия, достаточная для разрыва нижних связей с образованием SiF комплекса. Наличие двух связанных с поверхностным атомом кремния ионов фтора приводит к ослаблению связей поверхностного атома Si с нижерасположенными, делая разрыв связей Si-Si более энергетически выгодным. Для кристалла же с ориентацией (111) у атомов кремния присутствует только одна оборванная связь на поверхности, а для разрыва связей с нижерасположенными атомами кремния требуется большая энергия активации в связи с их большим количеством (три по сравнению с двумя для (100)). Заключено, что именно по данной причине травление подложек с ориентацией (111) происходит медленнее. Полученные результаты позволяют оценить влияние кристаллической структуры на процесс травления, в частности на его скорость и направление, что является особенно важным фактором при анодировании пластин с ориентацией (111).

Ключевые слова: кремниевые наноструктуры, пористый кремний, электрохимическое травление.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Гревцов Н.Л., Клименко А.В., Гурбо А.Д., Бондаренко В.П. Влияние кристаллографической ориентации кремниевых пластин на механизм их анодирования. Доклады БГУИР. 2020; 18(1): 59-66.

INFLUENCE OF SILICON WAFER CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION ON ANODIZATION MECHANISM

NIKITA L. GREVTSOV, ARSENI V. KLIMENKA, ALIAKSANDRA. D. HURBO,
VITALY P. BONDARENKO

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 26 September 2019

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. The influence of silicon wafer crystallographic orientation on the formation of porous silicon during anodization in an HF solution is studied. Cross-section SEM image comparison of samples with different crystallographic orientations has shown that (111) Si samples exhibit a more branching, tree-like pore structure with a higher porosity value compared to (100) Si samples. This phenomenon is explained by pointing out differences in crystal structure and numbers of Si-Si chemical bonds in different crystallographic directions. Namely, in (100)-oriented silicon crystals every surface Si atom has two bonds connecting it to atoms underneath it, as well as two broken bonds able to interact with F^- ions. Through electron injection into silicon, enough energy is applied to break the underlying bonds, forming SiF as a result. The presence of two F^- ions bonded with every surface silicon atom leads to weakening the bonds of surface silicon atoms with the underlying atoms, thus making the process of breaking the Si-Si bonds more energy efficient. As for (111)-oriented crystals, silicon atoms only have one broken surface bond, and breaking backbonds with underlying silicon atoms requires a higher value of activation energy due to their larger amount (three as opposed to two for (100) silicon). It is concluded that this very reason leads to slower etching speeds of (111)-oriented silicon wafers. The results help evaluate the way the silicon crystal structure affects the etching process, including its speed and direction, which is an especially important factor to consider when forming (111)-oriented porous silicon.

Keywords: silicon nanostructures, porous silicon, electrochemical etching.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Grevtsov N.L., Klimenka A.V., Hurbo A.D., Bondarenko V.P. Influence of silicon wafer crystallographic orientation on anodization mechanism. Doklady BGUIR. 2020; 18(1): 59-66.

Введение

Пористый кремний (ПК), открытый в 1956 году, активно исследуется в настоящее время. Данный материал проявляет ряд характерных электрофизических и оптических свойств, позволяющих эффективно применять его в таких областях, как оптоэлектроника, микроэлектроника, фотоника, медицина, биоинженерия и др. [1–3]. В связи с этим важной задачей является разработка методики формирования слоев ПК на кремниевых пластинах с различными структурными параметрами для выполнения различных задач.

Наиболее эффективной методикой формирования слоев ПК на монокристаллических кремниевых пластинах является их анодирование в растворах фтористоводородной кислоты. В ряде опубликованных работ установлено, что скорость и направление травления кремния при формировании слоев ПК в процессе электрохимического анодирования зависят от кристаллографической ориентации обрабатываемой кремниевой пластины [1, 4, 5]. Данная зависимость обусловлена прежде всего особенностями кристаллической структуры приповерхностного слоя кремния. Целью настоящего исследования является изучение природы данной зависимости, а также установление основных закономерностей между кинетикой формирования и структурными параметрами пористого слоя и кристаллографической ориентацией используемых кремниевых пластин.

Методика проведения эксперимента

В качестве подложек для формирования ПК выбраны кремниевые пластины марки КЭС-0,01 кристаллографической ориентации (100) и (111). Пластины предварительно очищались в хромовой смеси, после чего производилось удаление с них слоя естественного окисла в растворе HF. Формирование ПК выполнялось путем анодирования в электрохимической ячейке. Использованный для травления кремния электролит представлял собой раствор, содержащий HF, воду и изопропиловый спирт в объемном соотношении 1:3:1. Процесс анодирования проводился при постоянной плотности тока.

Для изучения морфологии сформированных пористых структур использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi S-4800, с помощью которого получены изображения поверхности и сколов образцов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ изображения сколов образцов, полученных на кремнии (100) и (111) анодированием в течение 5 мин при плотности анодного тока 40 mA/cm^2 . Изображения показывают приповерхностную область ПК, а также область, граничащую с монокристаллической подложкой.

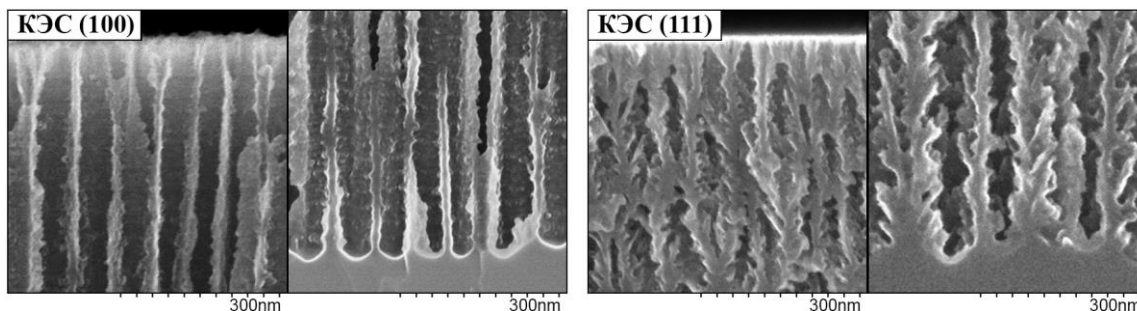


Рис. 1. Сравнение РЭМ изображений сколов образцов ПК на подложках различной кристаллографической ориентации, сформированных при плотности анодного тока 40 mA/cm^2
Fig. 1. Cross-section SEM image comparison of porous silicon samples formed at a current density of 40 mA/cm^2 on wafers with different crystallographic orientations

На границе слоя ПК и монокристалла кремния с ориентацией (100) хорошо видна цилиндрическая форма каналов пор, а диаметр пор практически соответствует таковому в середине слоя пористого материала. Это означает, что размер формируемых в процессе обработки пор практически не изменяется по мере роста толщины слоя ПК.

Размер каналов пор на глубине слоя ПК, сформированного на монокристалле кремния с ориентацией (111), существенно больше, чем в его приповерхностной области. Кроме того, отличительной особенностью пористой структуры в изучаемом образце является то, что она имеет древовидную форму с большим количеством боковых ответвлений от центральных каналов пор. На границе слоя ПК и монокристаллического кремния хорошо видна развитая форма каналов пор с большим диаметром, чем в средней части слоя. Это является следствием диффузионных ограничений на обмен реагентами между нижней частью каналов пор и объемом электролита. В результате данных ограничений размеры каналов пор увеличиваются с ростом толщины ПК, что выражается в повышении пористости более толстых слоев ПК.

На рис. 2 представлены зависимости толщины формируемого пористого слоя от продолжительности обработки кремниевых пластин, имеющих различную ориентацию. При анодировании кремния с ориентацией (100) данные зависимости имеют линейный вид. Иными словами, в процессе анодирования за одни и те же временные интервалы происходит травление одного и того же объема материала, а число и средний диаметр каналов формируемых пор, по-видимому, не меняются. При этом по углу наклона представленных зависимостей можно судить о скорости формирования пористого слоя: при более низких величинах плотности тока наблюдается меньший наклон линий, т. е. травление происходит медленнее.

Для кремниевых пластин с ориентацией (111) зависимости толщины слоев ПК от времени анодирования являются нелинейными. При этом наиболее сильно зависимость отличается от линейной для случая наименьшей плотности тока (20 мА/см^2). Нелинейность зависимостей говорит о том, что число и размер каналов формируемых пор может изменяться в ходе анодирования. Данный фактор необходимо учитывать при формировании ПК на кремниевых подложках с ориентацией (111).

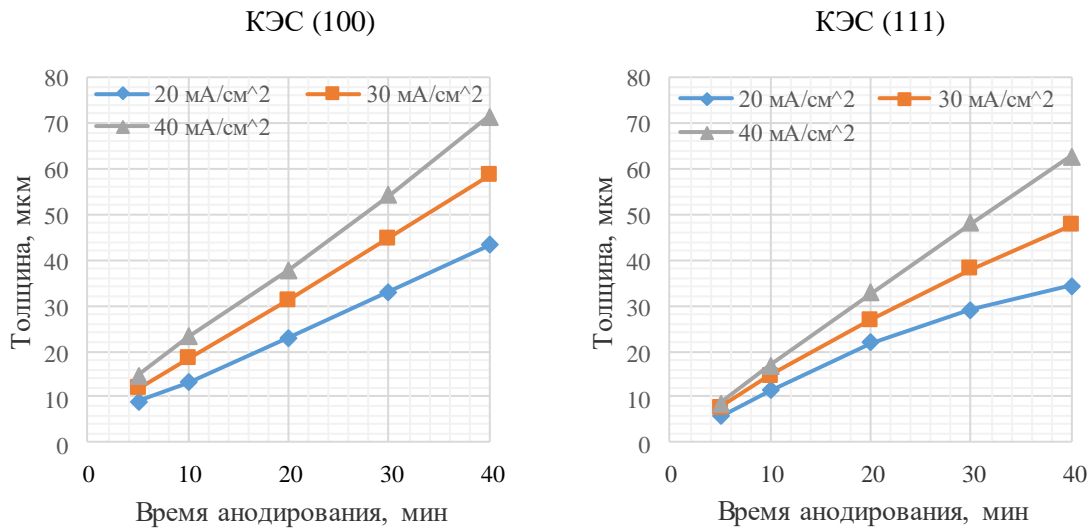


Рис. 2. Зависимость толщины пористого слоя от времени анодирования для образцов кремния различной кристаллографической ориентации
Fig. 2. Porous layer thickness dependence on anodization time for samples formed on silicon wafers with different crystallographic orientations

На рис. 3 приведены зависимости пористости образцов ПК от продолжительности обработки.

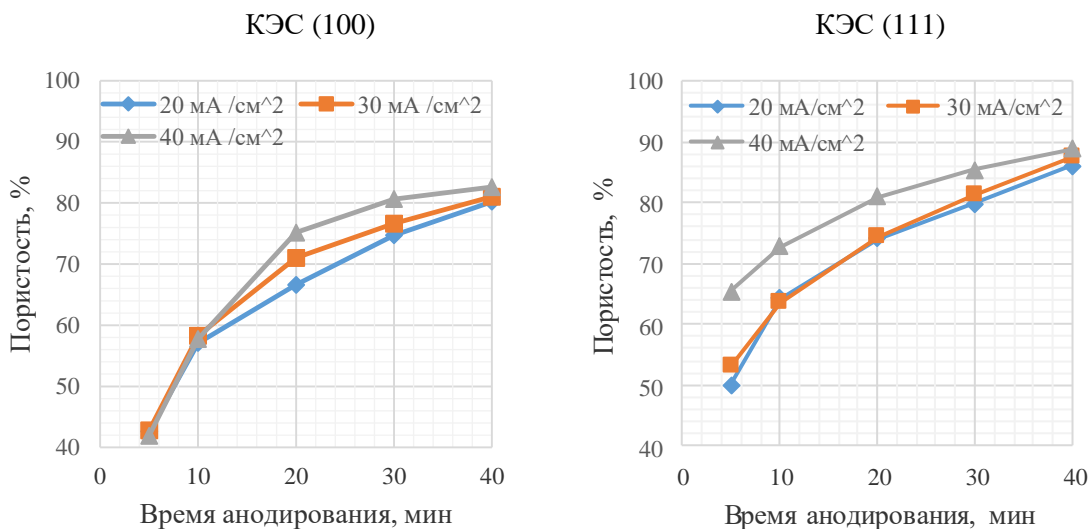


Рис. 3. Зависимость пористости от времени анодирования для образцов кремния различной кристаллографической ориентации
Fig. 3. Porosity dependence on anodization time for samples formed on silicon wafers with different crystallographic orientations

Нелинейный характер зависимостей пористости от времени анодирования подтверждает высказанное выше предположение о возможности изменения формы и размеров каналов пор на этапах процесса анодирования, когда наблюдаются отклонения от линейности

в кинетических зависимостях толщины слоя ПК при больших толщинах слоя ПК. Стоит отметить, что этот эффект проявляется сильнее при низких плотностях тока.

На рис. 4 изображены полученные зависимости пористости слоя ПК от его толщины. Для всех трех значений плотности тока пористость формируемого в процессе анодирования слоя ПК увеличивается с ростом его толщины. Данная зависимость может быть связана с изменением размеров пор в процессе их роста.

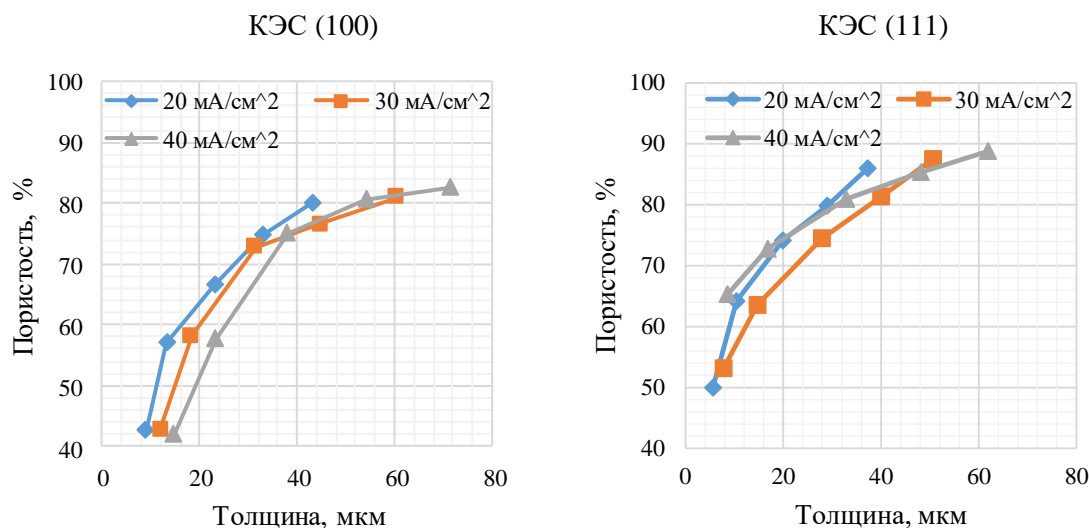


Рис. 4. Зависимость пористости от толщины пористого слоя для образцов кремния различной кристаллографической ориентации

Fig. 4. Porosity dependence on porous layer thickness for samples formed on silicon wafers with different crystallographic orientations

Как видно из полученных результатов, ПК, получаемый на кремниевых пластинах с кристаллографической ориентацией (100), обладает меньшей пористостью по сравнению с таковым на пластинах с ориентацией (111). Кроме того, важно отметить, что пористость слоев ПК на пластинах с ориентацией (111) сильно изменяется (увеличивается) по мере увеличения толщины пористого слоя. Для кремния (100) этот эффект также имеет место, однако изменение пористости с увеличением толщины пористого слоя не столь значительно.

Модель роста пор

На основании полученных результатов можно рассмотреть возможное влияние кристаллографической ориентации на механизм образования и роста пор.

Процесс роста толщины пористого слоя происходит с большей скоростью на начальных этапах анодирования за счет более простого доступа реагентов вглубь пор, причем увеличенная скорость травления на начальных этапах более ярко выражена для случая кремниевых пластин с ориентацией (100). Это может быть обусловлено меньшей плотностью упаковки атомов в направлении, в котором происходит травление [5, 6].

На находящуюся в контакте с HF поверхность кремниевой пластины происходит адсорбция водорода [7]. Иллюстрация механизма травления на примере пластины с кристаллографической ориентацией (100) приведена на рис. 5.

Первый шаг растворения кристалла в процессе травления представляет собой замещение поверхностного атома водорода ионом фтора за счет инжекции дырок (рис. 5, a) [8]. Это ведет к возникновению связи Si-F. Присоединение второго иона фтора приводит к выделению молекулы водорода (рис. 5, b).

Вторая стадия травления заключается в разрыве связи Si-Si между поверхностными и нижележащими атомами кремния (рис. 5, c). В результате формируется молекула SiF₄, а оставшиеся поверхностные атомы кремния формируют связи с атомами водорода. Молекулы SiF₄ затем вступают в реакцию с двумя молекулами HF с формированием H₂SiF₆ (рис. 5, d).

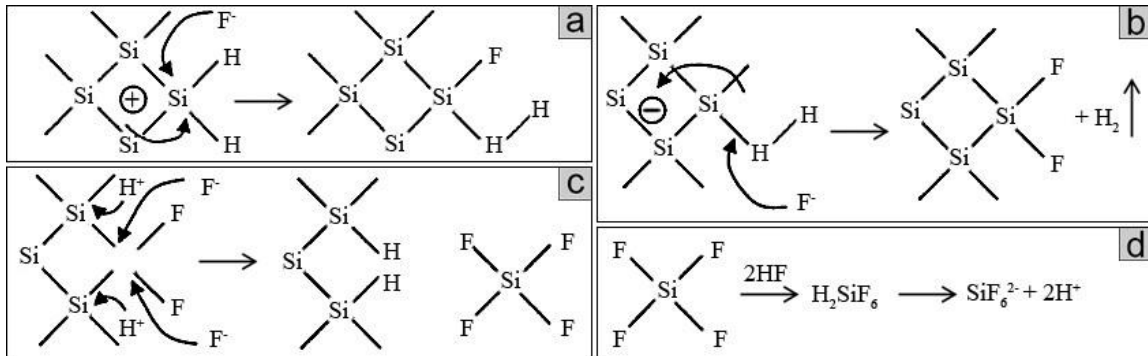


Рис. 5. Стадии процесса травления кремниевой пластины с ориентацией (100) в растворе HF
Fig. 5. Etching process stages for a (100)-oriented silicon wafer immersed in HF

Принципиальное различие механизма формирования Si-F связей для пластин с различными кристаллографическими ориентациями проиллюстрировано на рис. 6.

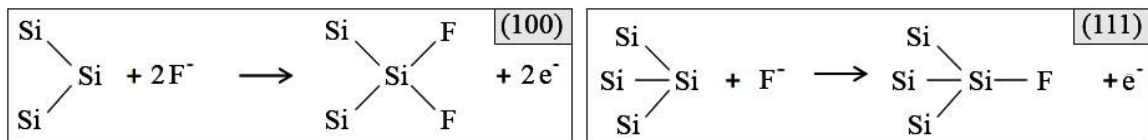


Рис. 6. Сравнение механизмов образования связи Si-F для кремниевых пластин разной кристаллографической ориентации
Fig. 6. Si-F bond formation mechanism comparison for silicon wafers with different crystallographic orientations

У кристалла с ориентацией (100) каждый поверхностный атом кремния имеет две связи, соединяющие его с находящимися ниже атомами, а также две поверхностные оборванные (либо с адсорбированными атомами водорода) связи, способные вступать во взаимодействие с ионами F^- [9]. При этом путем инжекции электронов в кремний прикладывается энергия, достаточная для разрыва нижних связей с образованием SiF комплекса по описанному механизму. Наличие двух связанных с поверхностным атомом кремния ионов F^- приводит к ослаблению связей поверхностного атома Si с нижерасположенными, делая разрыв связей $Si-Si$ более энергетически выгодным.

Для кристалла с ориентацией (111) у атомов кремния присутствует только одна оборванная связь на поверхности, а для разрыва связей с нижерасположенными атомами кремния требуется бóльшая энергия активации в связи с их бóльшим количеством (три по сравнению с двумя для (100)). По данной причине травление подложек с ориентацией (111) происходит медленнее. Еще одной вероятной причиной является шероховатость поверхности. Поверхность кремния в направлении (111) является атомарно плоской, что ограничивает возможность зарождения пор, приводя к меньшей скорости травления [10].

Заключение

На основании полученных экспериментальных результатов сделаны предположения о механизме формирования слоев ПК в процессе анодирования кремниевых пластин различных кристаллографических ориентаций. Полученные при анодировании кремния с ориентацией (111) слои ПК имеют меньшие толщины, чем слои, полученные в тех же режимах анодирования на кремнии (100). Это говорит о меньшей скорости роста слоев ПК на кремнии с ориентацией (111).

Помимо повышенной скорости роста, ПК, получаемый на пластинах с кристаллографической ориентацией (100), обладает меньшей пористостью по сравнению с его аналогом на кремнии с ориентацией (111). Кроме того, пористость ПК на пластинах с ориентацией (111) сильно изменяется (увеличивается) по мере увеличения толщины пористого слоя. Для кремния (100) этот эффект также имеет место, однако изменение пористости с увеличением толщины пористого слоя не такое значительное.

Установлено, что при формировании слоев ПК на кремнии (100) каналы пор имеют форму, близкую к цилиндрической, и диаметр каналов пор практически не изменяется по толщине слоя ПК. При этом увеличение плотности тока анодирования приводит к увеличению диаметра каналов пор, а их количество в расчете на единицу анодируемой площади кремния практически не изменяется. Главной особенностью структур, формируемых в кремнии (111), является то, что поры имеют древовидную форму с большим количеством боковых ответвлений от центра канала.

Список литературы / References

1. Korotcenkov G. *Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One*. New York: CRC Press; 2016.
2. Korotcenkov G., Cho B.K. Porous semiconductors: Advanced material for gas sensor applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010;35(1):1-23. DOI: 10.1080/10408430903245369
3. Kochergin V., Föll H. *Porous Semiconductors: Optical Properties and Applications*. London: Springer; 2009.
4. Jakubowicz J. Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions. *Superlattices and Microstructures*. 2007;41(4):205-215. DOI: 10.1016/j.spmi.2006.12.003.
5. Sailor M.J. *Fundamentals of Porous Silicon Preparation*. New York: Wiley; 2012.
6. Xiao C., Guo J., Zhang P. Chen C., Chen L., Qian L. Effect of crystal plane orientation on tribochemical removal of monocrystalline silicon. *Scientific Reports*. 2017;7(40750). DOI: 10.1038/srep40750
7. Manilov A.I., Skryshevsky V.A. Hydrogen in porous silicon. *Materials Science and Engineering B*. 2013;178:942-955. DOI: 10.1016/j.mseb.2013.05.001
8. Dhanekar S, Jain S. Porous silicon biosensor: Current status. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013;41:54-64. DOI: 10.1016/j.bios.2012.09.045
9. Monteiro T.S., Kastytis P., Goncalves L.M., Minas G., Cardoso S. Dynamic Wet Etching of Silicon through Isopropanol Alcohol Evaporation. *Micromachines*. 2015;6(10):1534-1545. DOI: 10.3390/mi6101437
10. Adams T., Layton R. *Introductory MEMS: Fabrication and Applications*. New York: Springer; 2010.

Вклад авторов

Клименко А.В. и Гурбо А.Д. подготовили необходимые образцы и выполнили первичный анализ полученных результатов.

Гревцов Н.Л. произвел окончательный анализ и систематизацию результатов и подготовил текст статьи, основываясь на выводах из результатов и теоретических исследованиях.

Бондаренко В.П. планировал и курировал работу, а также вносил правки в текст статьи.

Authors contribution

Klimenka A.V. and Hurbo A.D. prepared the required samples and conducted initial results analysis.

Grevtsov N.L. finalized the analysis and prepared the present article's manuscript based on the results and prior theoretical research.

Bondarenko V.P. planned and supervised the project, provided critical feedback to the manuscript contents.

Сведения об авторах

Гревцов Н.Л., магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Клименко А.В., магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гурбо А.Д., магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Бондаренко В.П., к.т.н., доцент, заведующий НИЛ 4.3 НИЧ БГУИР.

Information about the authors

Grevtsov N.L., Master Student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Klimenka A.V., Master Student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Hurbo A.D., Master Student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Bondarenko V.P., PhD, Associate Professor, Head of R&D Laboratory 4.3 of BSUIR.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375 (17) 293-88-54;
e-mail: hrautsou@gmail.com
Гревцов Никита Леонидович

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki str. 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
tel. +375 (17) 293-88-54;
e-mail: hrautsou@gmail.com
Grevtsov Nikita Leonidovich