

УДК 538.91

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ НЕЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ, В СЕНСОРИКЕ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Н. Н. Павленко, к. ф.-м. н. И. Р. Яцунский, д. ф.-м. н. В. А. Смынтына,
В. Б. Мындрул, О. С. Каневская

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Украина, г. Одесса
yatsunskiy@gmail.com

В работе рассмотрена технология получения пористых структур на основе кремния с помощью неэлектролитического (самокаталитического) травления. Проанализирована морфология поверхности полученных структур и ее зависимость от условий травления и характеристик кремниевых образцов. Рассмотрены перспективы применения полученных кремниевых структур в качестве материала для элементов сенсорики и микроэлектроники.

Ключевые слова: пористый кремний, сенсорики, микроэлектроника

Перспективы использования разнообразных пористых структур, в частности на основе кремния, в качестве сенсоров базируется, в первую очередь, на использовании химических свойств этих структур по отношению к детектируемому веществу и квантово-размерного эффекта [1, 2]. Поэтому для создания качественного материала сенсорики необходим контроль параметров формирования пористой структуры, которая обуславливает наличие необходимых свойств (размер пор, морфологические особенности поверхности, величина потенциальных барьеров для носителей на границе пор и т. д.). Одним из методов формирования пористого нанокремния является метод неэлектролитического (самокаталитического) травления, который выгодно отличается от других методов, таких как электрохимическое травление, химическое травление, направленное ионное травление, получение наноструктур с помощью фазовых переходов и т. д. Основные преимущества данного метода перед другими заключаются в возможности управления различными параметрами (например, размером, формой поперечного сечения) пор; возможности контроля ориентации формирующихся структур относительно подложки; возможности создания структур с большим отношением площади поверхности к объему при меньшем количестве кристаллографических дефектов, в малом разбросе значений размеров пор при заданных условиях травления.

Целью данного исследования являлось изучение характеристик структур пористого кремния, полученного методом неэлектролитического (самокаталитического) травления, и их зависимости от условий травления, а также оценка перспектив применения полученных структур в сенсорики и микроэлектронике.

При неэлектролитическом травлении кремниевая подложка частично покрывается благородным металлом и подвергается травлению в растворе плавиковой кислоты и окисляющего реагента. Обычно в методе неэлектролитического травления используются серебро, золото, платина или палладий. Металлы можно осаждать различными методами: термическое испарение, напыление, испарение с помощью направленного потока электронов, химическое и электролитическое осаждение, напыление сфокусированным ионным пучком и т. д. Для получения структурированного кремния с помощью неэлектролитического травления чаще всего используется осаждение в вакууме (например, термическое напыление), т. к. морфологию получаемых структур в этом случае проще контролировать. В случае, когда не имеется строгих требований к морфологии получаемых структур, используется метод химического осаждения.

Как правило, кремний, находящийся под слоем благородного металла, травится намного быстрее, чем кремний на чистой подложке. Частицы благородного металла, проникая в кремниевую подложку, генерируют поры или более сложные структуры. Особенности геометрии полученных структур в основном зависят от начальной морфологии металлического покрытия поверхности. При определенных условиях микропористые структуры, аналогично случаю электрохимического и химического травления (размер пор лежит в диапазоне нескольких нанометров), образуются в областях без покрытия благородным металлом. Кроме того, поры, образовавшиеся из-за проникновения частиц металла в подложку, иногда окружены дополнительной микропористой структурой, которая на поверхности кремниевой подложки образует «островки» монокристаллического кремния нанометровых размеров.

Исходная поверхность формировалась с помощью химического осаждения серебра на кремниевую подложку. Характеристики морфологии поверхности подложки и осажденной пленки изменялись в зависимости от времени нахождения в растворе. На первоначальном этапе осаждения частицы Ag разных форм и размеров осаждаются относительно равномерно по всему рельефу поверхности кремния. Затем полученная поверхность подвергается травлению в растворе фтористоводородной кислоты и перекиси водорода в качестве окислителя. При увеличении времени травления частицы Ag принимают более правильные формы, вплоть до сферических, и затем ускоренно продвигаются вдоль вертикальных [100] направлений вглубь подложки, оставляя за собой пористую структуру. В случае наноразмерных частиц – это прямые цилиндрические поры.

При определенном количестве окислителя H_2O_2 , начиная с 0,15 моль, наблюдается явное уменьшение размеров осажденных кластеров серебра от микрометровых до субмикрометровых и нанометровых. На поверхности формируется большое количество частиц, окруженных наноразмерными частицами, которые при дальнейшем травлении образуют дополнительную структуру из пор малых размеров в области основных пор, которые вызваны травлением кластеров серебра. Эта структура формируется из-за ускоренного травления в области наноразмерных частиц вблизи основных пор.

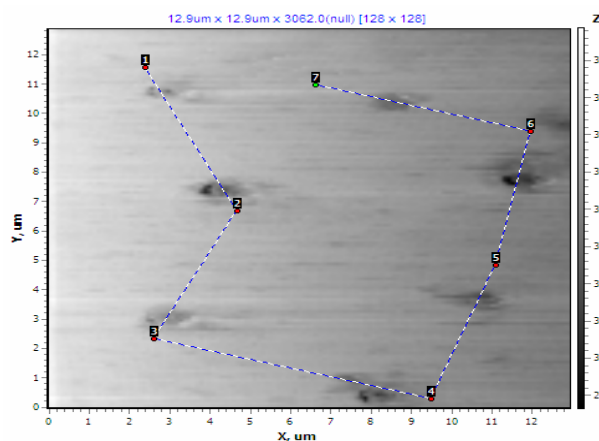


Рис. 1. Микропористая структура кремния

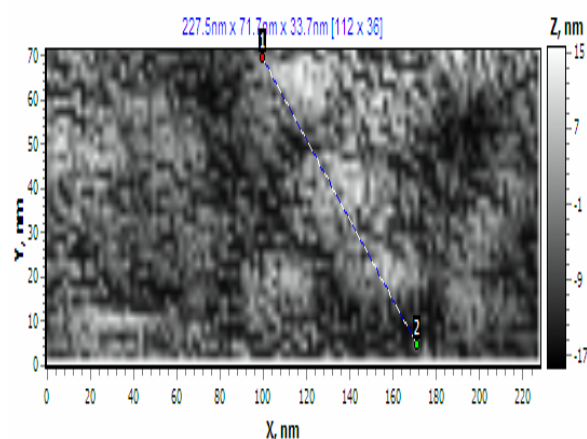


Рис. 2. Нанопористая структура кремния

Направление продвижения кластеров Ag вглубь подложки вследствие травления зависит не только от кристаллографической ориентации кремния, но и от исходной морфологии осажденной пленки. Чем меньше частица, тем меньше вероятность ее прямолинейного движения вдоль кристаллографических направлений. Размер кластеров Ag влияет и на скорость травления, т. к. процессы переноса заряда и продуктов травления замедляются в области крупных кластеров.

Если значительно увеличить время осаждения, до нескольких часов, то на поверхности исходного кремния формируется сплошная пленка серебра значительной толщины, достаточной для подавления процесса неэлектролитического травления подложки.

Особенности осаждения и травления качественно объясняются процессами инъекции и диффузии носителей на границе раздела «кремний – металл – раствор».

При изучении образцов, полученных при различном времени осаждения частиц Ag, было обнаружено, что по мере увеличения времени осаждения увеличивался размер частиц, а их расположение на кремниевой подложке было относительно равномерным. При дальнейшем травлении наблюдалась пористая структура в виде кратеров различного диаметра: от 200 мкм до 40 нм при различном времени травления.

При травлении образцов с большой концентрацией HF и $\rho > 70\%$ (где ρ — соотношение молярных концентраций фтористоводородной кислоты и перекиси водорода) наблюдались разупорядоченные поры, размеры которых были соизмеримы с размерами осажденных частиц. Уменьшение концентрации HF и $\rho < 70\%$ приводит к увеличению поперечного сечения пор и формированию «кратеров». При уменьшении количества окислителя также наблюдалась структура в виде «кратеров» микрометровых размеров, однако при увеличении концентрации окислителя пористая структура поверхности становилась более развитой, а глубина «кратеров» сильнее зависела от времени травления [2].

При малом времени осаждения и дальнейшем травлении наблюдалась слабо развитая пористая поверхность. Явного образования «кратеров» не наблюдалось. При увеличении времени осаждения, структура «кратеров» становится более выраженной. Наблюдается более сильный разброс значений глубины пор и структуры «кратеров». Дальнейшее увеличение времени осаждения позволяет получать более плотные скопления пор на поверхности.

Таким образом, методом химического неэлектролитического травления удастся получать пористый кремний, обладающий различной морфологией и, как следствие, возможностью использования в сенсорике и микроэлектронике в качестве датчиков газов, биообъектов, излучения и т. д.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Iatsunskiy I. R., Smyntyna V. A., Sviridova O. V., Pavlenko N. N. Peculiarities of Photoluminescence in Porous Silicon Prepared by Metal-Assisted Chemical Etching // ISRN Optics.— 2012.— N 1.— Article ID 958412.
2. Iatsunskiy I. R., Smyntyna V. A., Pavlenko N. N., Myndrul V. P. Nanostructured Silicon fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching // International Meeting «Clusters and nanostructured materials».— Uzhorod, Ukraine.— 2012.— P. 51.

N. N. Pavlenko, I. R. Yatsunskiy, V. A. Smyntyna, V. B. Myndrul, O. S. Kanevskaya

Applying of porous silicon obtained by metal-assisted chemical etching in sensors and microelectronics.

The paper presents a method for fabrication of porous silicon structures by metal-assisted chemical (self-catalytic) etching. The surface morphology of the obtained structures has been analyzed, as well as its dependence on etching conditions and characteristics of silicon samples. The prospects for applying the obtained silicon structures as a material for sensors and microelectronics elements has been considered.

Keywords: *porous silicon, sensors, microelectronics.*