

С 454 + С 344.1М

К-647

3/III-67.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

12 - 3126



А.А. Конова

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ  
НА ПРОЦЕСС АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ КРЕМНИЯ

1967.

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

12 - 3126

А.А. Конова

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ  
НА ПРОЦЕСС АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ КРЕМНИЯ

Направлено в "Электрохимию"



4815/1 чр.

Травление кремния в настоящее время является одной из основных технологических операций при изготовлении кремниевых детекторов ядерных излучений. В связи с этим возникла необходимость изучения процесса анодного растворения кремния и использования электрохимического травления.

Реакция электрохимического растворения кремния изучалась рядом авторов /2-4,11/. Было установлено, что растворение кремния и германия происходит с участием дырок. При этом для кремния "п" типа обнаруживается существование предельного тока насыщения дырок, потребляемых при электрохимической реакции.

Так как кинетика процесса анодного растворения кремния зависит от диффузии, генерации и дрейфа дырок к поверхности полупроводника, то следует ожидать, что величина удельного сопротивления кремния будет оказывать влияние на протекание анодного процесса.

Для изучения влияния удельного сопротивления на анодное растворение были сняты поляризационные кривые на кремнии дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho_1 = 600 \text{ } \Omega \text{ см}$ ,  $\rho_2 = 1300 \text{ } \Omega \text{ см}$  и на кремнии электронного типа проводимости с  $\rho_1 = 150 \text{ } \Omega \text{ см}$ ,  $\rho_2 = 200 \text{ } \Omega \text{ см}$ ,  $\rho_3 = 600 \text{ } \Omega \text{ см}$ ,  $\rho_4 = 2000 \text{ } \Omega \text{ см}$ .

Процесс анодного растворения кремния осложняется наличием на его поверхности толстой окисной пленки. Поэтому изучение этого процесса лучше всего проводится в водных растворах HF, в которых данная пленка хорошо растворима. Все опыты проводились в 2,5 N плавиковой кислоты при 20°C в темноте. Толщина образцов подбиралась так, что омическое падение напряжения было минимальным, а одновременно условие  $\frac{\omega}{L_p}$  - всегда вы-

полнялось (здесь  $\omega$  — расстояние от границы кремния с электролитом до омического контакта с металлом).

Потенциал измерялся против насыщенного каломельного полуэлемента с последующим пересчетом на водородную шкалу. Перед каждым опытом поверхность электрода обрабатывалась в смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот (1 : 2 : 1) и далее в концентрированной плавиковой кислоте.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены поляризационные кривые в полупологарифмических координатах для высокоомного кремния  $n$  и  $p$ -типа при измерении потенциала через 1 мин после установки соответствующей плотности тока. Для обоих типов кремния начальные участки имеют линейный характер. При определенных предельных значениях плотностей тока потенциал электронного кремния возрастает, в то время как потенциал кремния дырочного типа мало изменяется. Все эти зависимости имеют тот же самый вид, что у германия<sup>/8/</sup>. Но процесс анодного растворения кремния  $n$  и  $p$  существенно отличается от аналогичного процесса растворения германия. В электронном кремнии, как было выяснено в работах<sup>/4,2/</sup>, значительную роль играет рекомбинация носителей в приконтактной области. В германии дырки, необходимые для растворения, подводятся к контакту из объема силами электрического поля и диффузионным механизмом.

При растворении кремния эти два механизма также имеют место, однако совершенно необходимо учитывать рождение носителей в дебаевском слое.

В работе Мямлина<sup>/3/</sup> приведены расчеты вольт-амперной характеристики анодного растворения электронного кремния. Там высказано предположение, что поверхность у контакта обогащена дырками. При токах, близких к предельным, распределение дырок иллюстрируется рис. 2. За пределами дебаевской области ( $x > L_1$ ) поле слабое. Концентрация дырок здесь меньше равновесной ( $p < p^0$ ), так как дырки уносятся через поверхность раздела электрохимической реакцией. В режиме предельного тока на границе дебаевской и квазинейтральной областей (от  $L_1$  до  $L_p$ ) концентрация дырок падает практически до нуля.

Мямлин предполагает, что для электронного кремния в этой области существенно рождение дырок.

В этой обедненной области  $n_- \ll 1$ ,  $n_+ \ll 1$  для описания процессов имеем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= zy + \lambda_- , \\ \frac{dp}{dt} &= -py - \frac{1}{K} \lambda_+ , \\ \frac{d\lambda_+}{dt} &= A_+ (zp - b) , \\ \frac{dy}{dt} &= z - p - 1 . \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь

$$y = \frac{e}{KT\kappa} \frac{dy}{dt} , \quad K = \frac{u_+}{u_-} , \quad b = \frac{n_+^2}{N_D^2} ,$$

$$\lambda = \frac{j_+ + j_-}{j\lambda} = \frac{j\kappa^{-1}}{KTu_- N_D} , \quad z = \frac{n_-}{N_D} ,$$

$$p = \frac{n_+}{N_D} , \quad \lambda_- = \frac{j_-}{u_- K T N_D \kappa} ,$$

$$D_+ = \frac{kT}{e} u_+ , \quad D_- = \frac{kT}{e} u_- , \quad t = \kappa x$$

и  $u_-$  —  $u_+$  — подвижности электронов и дырок,  $n_-$  — и  $n_+$  — концентрация свободных электронов и дырок; соответственно:  $N_D$  — концентрация донорных уровней,  $j_-$  — и  $j_+$  — плотности электрических токов электронов и дырок,  $L_D$  — диффузионная длина неосновных носителей,  $n_1$  — концентрация электронов в собственном полупроводнике, а  $\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_1}{\epsilon k T}}$ , где  $\frac{1}{\kappa}$  — длина заряженной дебаевской области.

В области, непосредственно примыкающей к квазинейтральной, уравнения (1) могут быть разрешены и таким образом, как это сделано в работе Мямлина /3/:

$$\psi = \left(\frac{r}{r+m}\right)^2 \frac{\lambda^2}{2 b A_1^2} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{\lambda_-}{\lambda} \quad (3)$$

Здесь предполагается, что дырочный ток на контакте связан с электронным соотношением  $\frac{\lambda_+(0)}{\lambda_-(0)} = \frac{r}{m}$ , а

$$A_1 = \frac{e N_D}{(n_- + n_1) r_{p0} + (n_+ + p_1) r_{n0}} \frac{1}{u_k T \kappa^2},$$

где

$$n_1 = \frac{n_i}{N_D} \cdot \exp \frac{E_t - E_i}{kT}, \quad p_1 = \frac{n_i}{N_D} \exp \frac{E_i - E_t}{kT}$$

и  $r_{p0}$  и  $r_{n0}$  - время жизни для предельных низкоомных образцов. Зависимость (2) качественно согласуется с экспериментом. Действительно, при малых  $\lambda$  первый член в (2) несущественен и наблюдается логарифмическая зависимость тока от напряжения. При больших же токах параболическая зависимость тока от напряжения становится определяющей (рис. 1).

С помощью формулы (2) можно найти зависимость тока от сопротивления кремния в параболической области. Действительно, при больших токах (2) имеет вид  $\psi = \left(\frac{r}{r+m}\right)^2 \frac{\lambda^2}{2 b^2 A_1^2}$ . Если предположим, что падение потенциала происходит в основном на области объемного заряда, то в соответствии с обычными предположениями, применяемыми в физике кремниевых выпрямителей получим:

$$\lambda = \frac{r+m}{r} \cdot \frac{n_i e \sqrt{2\psi}}{N_D u_k T \kappa^2 \left[ r_{p0} \exp \frac{E_t - E_i}{kT} + r_{n0} \exp \frac{E_i - E_t}{kT} \right]}$$

при одинаковом  $\psi$

$$\frac{j'}{j''} = \frac{N_D' u_k' T \kappa' \lambda'}{N_D'' u_k'' T \kappa'' \lambda''} = \frac{(r_{p0}' \exp \frac{E_t' - E_i}{kT} + r_{n0}' \exp \frac{E_i - E_t'}{kT})}{(r_{p0}'' \exp \frac{E_t'' - E_i}{kT} + r_{n0}'' \exp \frac{E_i - E_t''}{kT})} \cdot \frac{\kappa''}{\kappa'} = \frac{C_1 \kappa''}{C_2 \kappa'}$$

а так как у высокоомного кремния  $c_1 \approx c_2$  и  $u'_+ \approx u'_-$ , то

$$\frac{j'}{j''} \approx \frac{\kappa''}{\kappa'} \approx \frac{\sqrt{\rho_1}}{\sqrt{\rho_2}}. \quad (3)$$

Экспериментальные кривые на рис. 3 утверждают правильность вывода (3) с достаточной точностью.

### В ы в о д ы

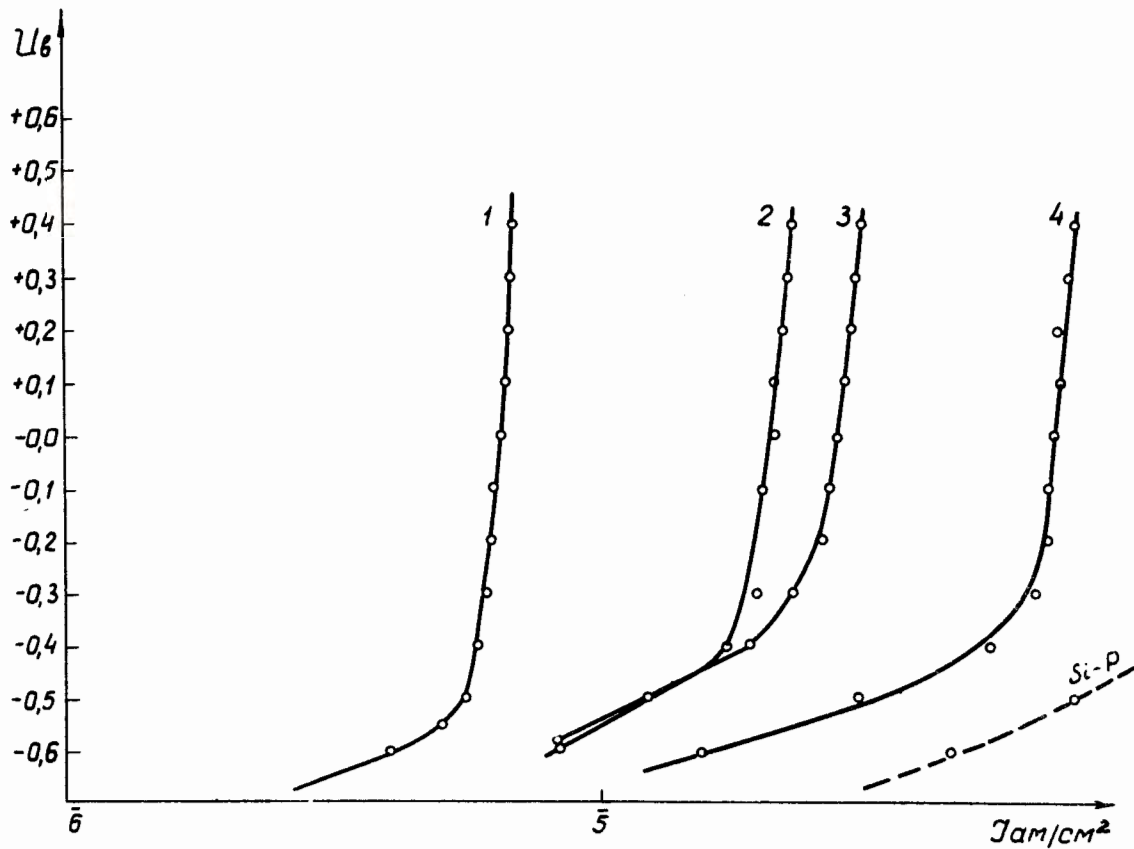
1. Экспериментальные результаты подтверждают сделанное предположение, что в полупроводниках с широкой запрещенной зоной преобладает генерация дырок в области объемного заряда высокоомного кремния.

2. Поляризационные кривые дают возможность определить неизвестное сопротивление образца высокоомного кремния.

### Л и т е р а т у р а

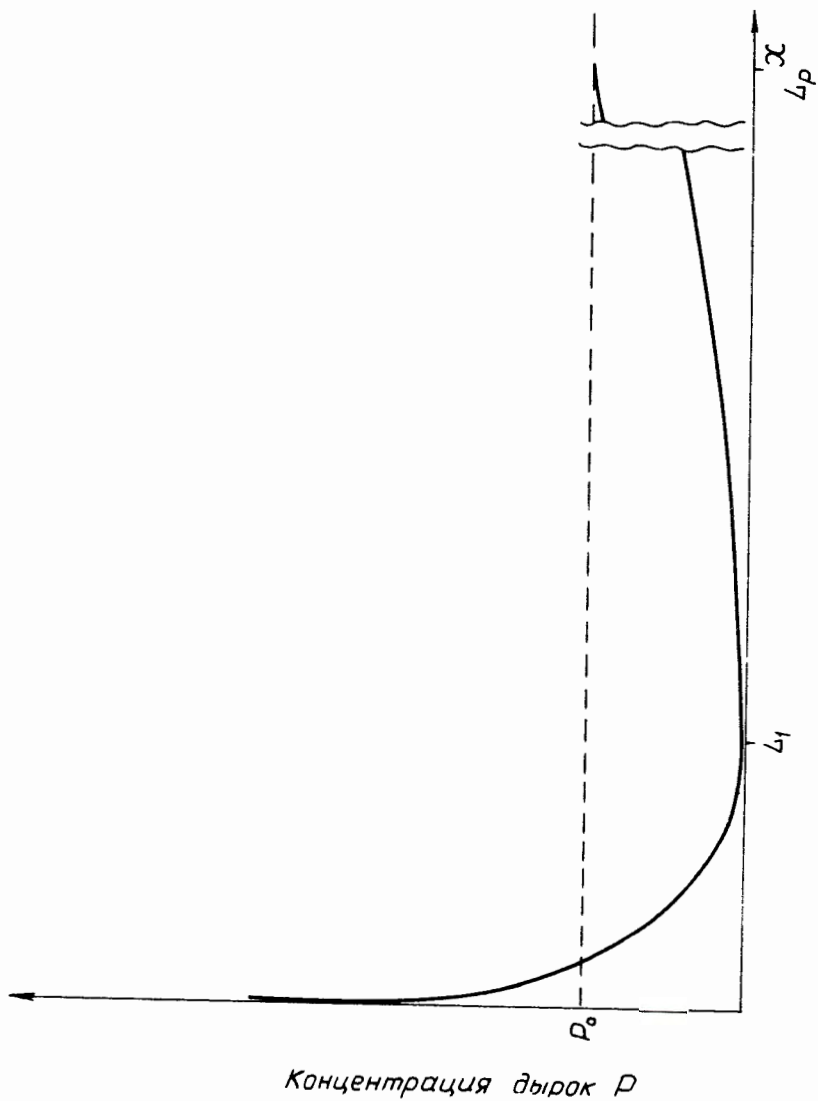
1. В.А. Мямлин и Ю.В. Плесков. Электрохимия полупроводников. "Наука", Москва, 1965.
2. Е.А. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик. Докл. АН СССР, 130, 353 (1960).
3. В.А. Мямлин. Докл. АН СССР, 139, 1153 (1961).
4. J.Flynn, J. Electrochem.Soc., 105, 715 (1958).
5. К.В. Толпыго и И.Г. Засловская. ЖТФ, 25, 988 (1955).
6. W.Schockley, W.T.Read. Phys.Rev., 87, 835 (1952).
7. M.B.Prince. Phys.Rev., 93, 1204 (1954).
8. В.Л. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик. Электрохимия германия и кремния. Госхимиздат, Москва, 1963.
9. Chih-Tang, Sah-Proceedings of the IRE, 45, 9 (1957).
10. В.А. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик. ЖФХ, 32, 1103 (1958).
11. D.Turner. J.Electrochem. Soc., 105, 402 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 января 1967 г.

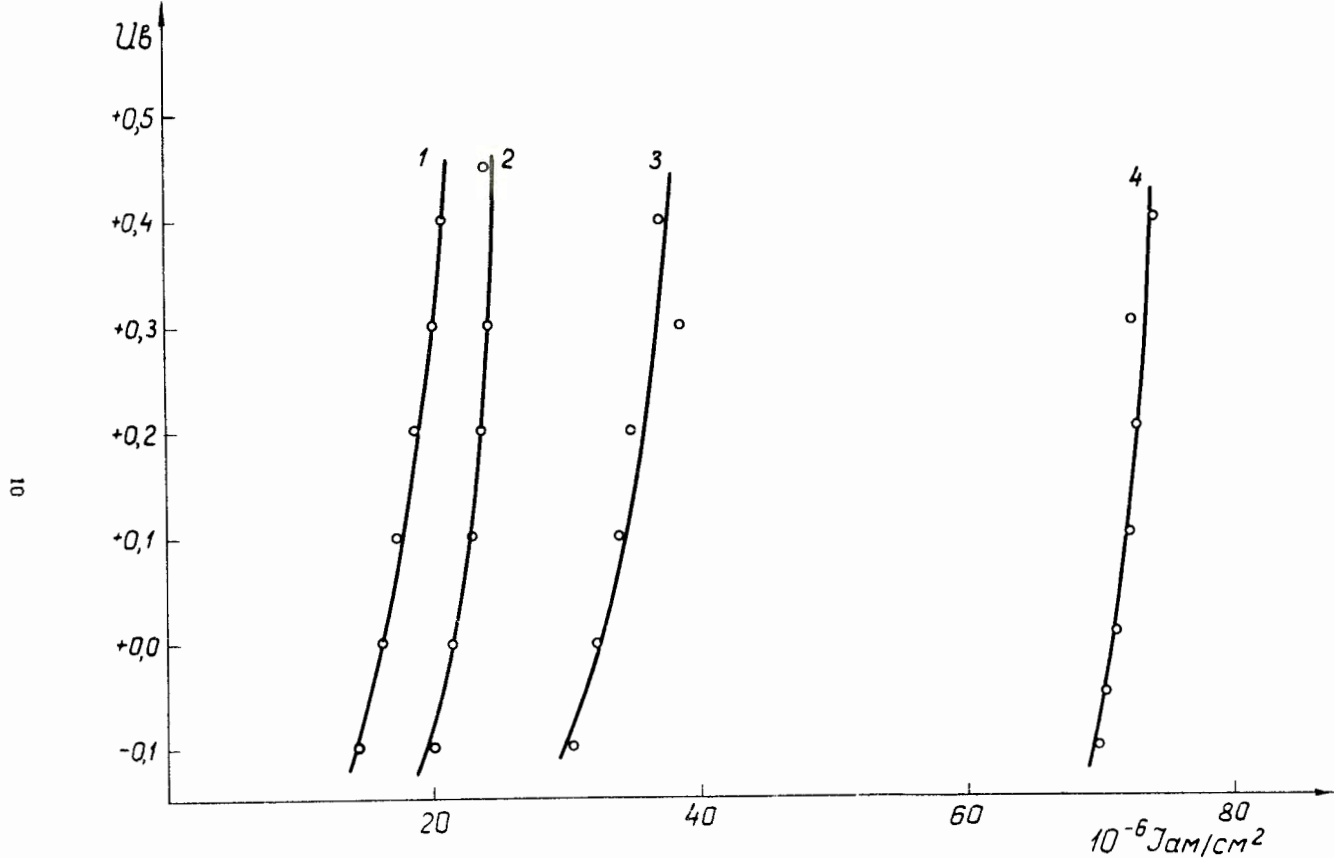


Р и с. 1. Поляризационные кривые анодного растворения кремния  
 п - типа в 2,5 N HF . 1-данные Флинна, 2-  $\rho_1 = 200 \Omega \text{ см}$ ,  
 3-  $\rho_2 = 800 \Omega \text{ см}$ , 4-  $\rho_3 = 2000 \Omega \text{ см}$ .





Р и с. 2. Распределение концентрации дырок вблизи поверхности электрода из Si- $\alpha$  при анодном растворении в режиме предельного тока без учета генерации дырок в объемной области.



Р и с. 3. Влияние удельного сопротивления кремния на потенциал его анодного раствора. 1-  $\rho_1 = 150 \Omega \text{ см}$ ,  
 2-  $\rho_2 = 200 \Omega \text{ см}$ , 3-  $\rho_3 = 600 \Omega \text{ см}$ ,  
 4-  $\rho_4 = 2000 \Omega \text{ см}$ .