

多孔硅的微观结构及其氧化特性

黄宜平 郑大卫 李爱珍 汤庭鳌 崔 堃* 张翔九*

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

(*复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

摘要 采用 TEM 技术研究了多孔硅微观结构. 结果表明: 当衬底材料为中等偏高掺杂 ($0.032 \Omega \cdot \text{cm}$) 时, 多孔硅具有两种不同类型的微观结构, 它们的形成和阳极氧化反应电流密度有关. 修正了 Beale 关于多孔硅微观结构的形成模型. 采用 XPS、IRS 和击穿电压测量, 研究了多孔氧化硅的特性, 发现多孔硅在低温下 (750°C) 的氧化特性, 除了和多孔度有关外, 和多孔硅的微观结构以及氧化前的热处理温度有关.

EEACC: 2520C

1 引言

1956年 Uhler^[1]在用 HF 溶液研究硅表面的电抛光时, 发现在一定的阳极氧化条件下, 硅表面会发生不均匀的腐蚀, 形成多孔硅. 多年来, 人们对多孔硅材料及其应用进行了大量的研究. 其中 Imai 提出的采用多孔硅路径实现 SOI 结构的 FIPOS^[2]技术和 Canham^[3]报道的多孔硅光致发光现象是多孔硅研究中的重要里程碑. 这些研究成果又进一步引起了人们对多孔硅的研究兴趣. 然而至今人们对多孔硅微观结构的形成机理尚不十分清楚. M. I. J. Beale^[4]等人采用 TEM 技术对多孔硅的微观结构进行研究, 发现多孔硅的微观结构分为两种不同类型. 一类多孔硅是由许多随机分布的、互相连通的小孔组成; 另一类是由许多基本上平行于阳极氧化反应电流方向的长条空洞以及长条空洞延伸出去的分支组成. 但是 Beale 等人认为两种不同类型多孔硅微观结构的形成只和衬底硅材料的掺杂浓度有关, 并建立了相应的模型^[4]. 本文采用 TEM 技术对多孔硅微观结构进行了研究, 结果表明当衬底材料为中等偏高掺杂 ($0.032 \Omega \cdot \text{cm}$) 时, 多孔硅具有的两种不同类型微观结构的形成和阳极氧化反应电流密度有关. 根据实验结果, 本文对 Beale 关于多孔硅微观结构的形成模型进行了修正, 从机理上讨论了多孔硅微观结构

黄宜平 男, 1946年生, 副教授, 从事半导体器件与集成电路工艺研究

郑大卫 男, 1970年生, 复旦大学电子工程系半导体物理和半导体器件物理专业硕士生

1993年8月28日收到初稿, 1993年11月12日收到修改稿

的形成和衬底掺杂浓度以及阳极氧化反应电流密度的关系。

关于多孔硅氧化特性方面的研究,一般报道认为多孔度是影响多孔硅在低温下氧化速率的主要因素^[5]。迄今尚没有关于多孔硅微观结构对多孔硅氧化特性影响的报道。本文采用 XPS、IRS 和击穿电压测量等技术,研究了不同微观结构多孔硅形成的多孔氧化硅特性,结果发现除了多孔度外,多孔硅的微观结构会影响多孔硅的氧化特性。另外,本文研究了多孔硅在超高真空条件下的热处理,实验结果表明过高的热处理温度会导致多孔硅微观结构的明显变化,使多孔硅在低温下氧化速率大大降低。

2 多孔硅微观结构研究及对 Beale 模型的修正

多孔硅是通过硅片在 HF 溶液中的阳极氧化反应获得的。阳极氧化反应装置基本上同文献[6]所描述的情况。硅片置于中央将反应器分为前后完全隔开的两个腔体。阳极氧化反应电流由铂电极引入,硅片抛光面相对的铂电极为阴极,硅片背面相对地的铂电极为阳极。在反应过程中,两个腔体内充满不断循环流动的 HF 溶液,流动的目的在于去除反应中产生的气泡。为了进一步获得均匀的多孔硅材料,在阳极氧化反应时本实验在 HF 溶液中加入一定比例的无水乙醇,无水乙醇的加入可以减小气泡的表面张力,使气泡容易被去除。阳极化反应前,硅片背面需重掺杂,形成较好的欧姆接触。这种反应装置不同于传统的情况。传统的方法,在阳极氧化反应前,硅片背面需蒸铝,并且黑腊保护,这样操作麻烦,且易引入沾污。

研究多孔硅微观结构和阳极化反应电流密度关系的实验中,采用的衬底材料为 p 型、(100)晶向、电阻率 $0032 \Omega \cdot \text{cm}$ 、直径 1.5 寸的硅片。阳极氧化反应条件是: HF 浓度为 30 wt%,先以 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的阳极化反应电流密度反应 20 秒,再在 3 秒时间内将电流密度升高到 $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$,继续阳极化 1 分钟。这样得到了在同一种硅衬底上,两种不同阳极化反应电流密度形成的多孔硅样品。

多孔硅微观结构的研究采用了 TEM 剖面分析技术。样品截面先用机械抛光,然后用低压氩离子磨削法减薄到 25 nm 左右,再用 TEM 进行观察。图 1 是该样品的 TEM 剖面形貌照片(见图版 I)。图中可看到在同一种掺杂浓度的衬底硅上有两种完全不同类型微观结构的多孔硅层。图的右下方是 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 阳极氧化反应电流密度条件下形成的多孔硅层。这层多孔硅在硅片的表面,它由随机分布、密布的、互相连通的小空洞组成,微观上呈“海绵”状。图的左上方是在 $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 阳极化反应电流密度下形成的多孔硅层,这层多孔硅在“海绵”状多孔硅层的下面,它是由平行于阳极化反应电流方向的长条空洞及从长条空洞延伸出去的分支组成,微观上呈“树枝”状。TEM 分析结果表明,在同一种掺杂浓度的硅衬底片上获得了具有“海绵”状和“树枝”状截然不同类型微观结构的两层多孔硅层。显然它们的形成和阳极化反应电流密度有关。图 2 和图 3 分别为放大倍数为 10 万的“海绵”状和 19 万倍“树枝”状多孔硅截面 TEM 形貌照片(见图版 I)。从图中可看出“海绵”状多孔硅空洞的平均直径约为 5 nm 左右,“树枝”状多孔硅长条空洞的平均直径约为 8—11 nm 范围。在该样品中,“树枝”状孔的平均直径要较“海绵”状大。图 4 是“树枝”状多孔硅层和衬底界面的形貌图(见图版 I),放大倍数为 27 万倍,其界面的不

平整性约 10 nm 左右。样品的透射电子衍射图如图 5 所示，图中显示了非常清晰的 Bragg 衍射斑点，这表明该样品多孔硅的单晶性非常好(见图版 1)。

Beale 等人在文献[4]中从实验和模型讨论中得出结论，即两种不同微观结构多孔硅的形成的仅和衬底硅材料的掺杂浓度有关，对筒并高掺杂浓度材料所形成的多孔硅微观结构呈“树枝”状，对非筒并低掺杂浓度材料所形成的多孔硅微观结构呈“海绵”状。Beale 认为当电解液和半导体接触会形成一个肖特基势垒，而对于不同掺杂浓度的材料，它们的势垒区宽度不同，最终造成阳极氧化时形成不同类型的多孔硅微观结构。对筒并材料来说，掺杂浓度高，势垒区很窄，载流子输运是通过势垒区的隧道效应进行的，这时电流主要决定于势垒区的宽度。对非筒并材料来说，势垒区较宽，载流子输运是通过热电子发射进行的，这时电流主要决定于势垒的高度。Beale 假设，阳极氧化反应初始时刻，反应不是在整个表面同时进行，而是从密布的小孔开始。另外，硅的溶解仅发生在阳极氧化电流流过的区域。当筒并材料阳极氧化时，因为孔的尖端曲率半径最小，电场最强，势垒区宽度最窄，载流子通过隧道的输送最易在孔的最前端发生。随着反应的进行，孔与孔之间硅空穴被耗尽，而孔前端的硅仍可提供空穴供反应应用，所以最后形成的多孔硅微观结构较有方向性，呈平行于电流方向的长条空洞。而对非筒并材料，载流子的输运决定于势垒的高度，而镜向力的影响，会使势垒高度降低。由于化学腐蚀、掺杂浓度等随机起伏，造成随机方向镜向力影响的可能，最终形成的多孔硅是由随机的互相连通的小空洞组成。然而 Beale 模型只讨论了重掺杂和轻掺杂两种材料的极端情况，忽略了阳极氧化反应电流密度对多孔硅微观结构形成的影响，这种影响在衬底介于筒并和非筒并之间的中等掺杂的情况尤为突出。本文认为隧道电流和热电子发射电流同时存在，对高掺杂材料隧道电流为主，对轻掺杂材料热电子发射电流为主。对于衬底材料在中等程度掺杂时，阳极氧化反应电流密度将会起主要作用。对于大电流密度情况，相对电势较强、势垒区较窄，隧道机制的输运过程起主要作用，形成的多孔硅呈“树枝”状微观结构。而在小电流密度情况，所加电势较小，势垒区宽度较宽，这时载流子的输运由势垒高度决定，此时以热电子发射为主，最后形成“海绵”状的多孔硅微观结构。本文认为，在大电流密度情况，初始的孔形成后，孔与孔之间的硅要提供大量的空穴供反应应用，很快地成为耗尽区，而空穴主要可由孔的尖端处的硅供给，因此反应基本按电流方向进行，最后形成“树枝”状微观结构。当阳极化反应电流密度较小时，因为所需供反应的空穴数不太多，初始形成的洞的四周均可有足够的空穴提供，最终反应是随机地漫散方向进行，形成了“海绵”状微观结构。

3 影响多孔硅氧化的诸种因素

3.1 多孔硅的多孔度和微观结构

多孔硅的多孔度指多孔硅层中孔的体积占总体积的百分数，这是表征多孔硅特性的一个重要参数。本文采用称量法来测量多孔度，测出阳极氧化前后，样品重量的变化 ΔM ，然后用高倍光学显微镜成 SEM 来测量样品的横截面，得到多孔硅层的厚度 D ，则多孔度可由下式求得：

$$\text{多孔度} = \frac{\Delta M}{\rho \cdot S \cdot D} \times 100\%$$

这里, ρ 为单晶硅的密度, S 为样品阳极氧化反应的面积.

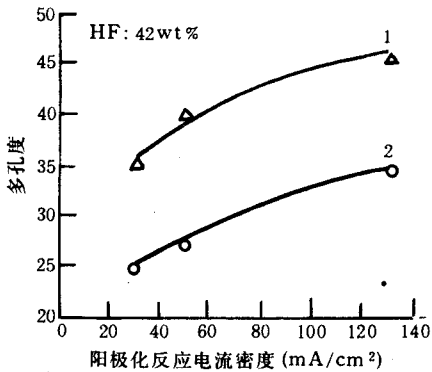


图 6 多孔度和阳极氧化反应电流密度、衬底材料电阻率的关系

多孔硅的多孔度和 HF 浓度、硅材料掺杂浓度以及阳极氧化反应电流密度有关. 本文在 HF 浓度为 42wt% 的条件下, 研究了多孔度和硅材料掺杂浓度以及阳极氧化反应电流密度的关系. 实验结果示于图 6. 实验采用了 p 型、(100) 晶向的硅材料, 曲线 1 和曲线 2 分别表示硅材料的电阻率为 $0.032 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$ 的情况. 结果表明, 多孔度随阳极氧化反应电流密度的增加而增加. 另外, 在相同的阳极氧化反应电流密度情况, 多孔度随材料掺杂浓度的减少而增加. 在上述实验中, 控制不同的阳极氧化反应时间, 而使

形成的多孔硅厚度相同, 约为 4 微米左右. 阳极氧化反应时间只影响形成多孔硅的厚度, 而对多孔度及微观结构无影响.

本文研究了多孔度以及微观结构对多孔硅氧化的影响. 对图 6 实验中不同条件下形成的六种多孔硅样品进行了同一条件下的氧化. 其氧化条件为: 先在 300°C 温度下干氧 60 分钟, 再在 750°C 湿氧化 60 分钟. 然后对上述经氧化后的多孔硅样品进行

表 1 不同条件下形成的多孔硅氧化后击穿电压比较

样品序号	衬底硅 p 型(100)	阳极化反应电流密度 (mA/cm²)	多孔度 (%)	氧化后 击穿电压
1	$0.032 \Omega \cdot \text{cm}$	30	35	穿透
2		50	40	200 伏
3		130	46	>600 伏
4	$0.003 \Omega \cdot \text{cm}$	30	25	200 伏
5		50	27	>600 伏
6		130	35	>600 伏

击穿电压的测量. 由于测量击穿电压的 QT-2 型晶体管特性图示仪最大量程为 600 伏, 而多孔硅厚度均为 4 微米左右, 所以本文没有给出多孔氧化硅层的击穿场强值. 但由于样品中多孔氧化硅厚度基本一致, 对击穿电压的测量反映了击穿场强的大小, 并可作为多孔硅层是否充分氧化, 绝缘性能是否好的一个判据. 实验结果列于表 1. 从表 1 可看出, 当硅材料掺杂浓度相同时, 多孔氧化硅的击穿电压随多孔度的增加而改善. 一般来说, 多孔度大表明孔与孔之间的硅壁变得更薄, 容易在较低的温度将硅全部氧化. 然而值得注意的是表 1 的结果还显示多孔氧化硅的击穿电压特性不仅和多孔度有关, 和多孔硅的微观结构也有关. 以表 1 中的样品 1 和样品 6 为例, 该二个样品多孔硅的多孔度相同为 35wt%, 但根据本文和文献[4]的研究结果, 样品 1 多孔硅为“海绵”状微观结构、样品 6 多孔硅呈“树枝”状微观结构. 经过氧化后, 样品 6 的击穿电压值大于 600 伏, 显示了良好的绝缘性能, 而样品 1 为穿透特性. 结果表明, 在多孔度相近时, 多孔硅的微观结构会影响氧化特性. 一般“树枝”状多孔硅的氧化速率较快.

本文在 Pekin-Elmer 550 型仪器上对样品 1 和样品 6 在氧化后进行了 X 射线光电谱(XPS)的分析, 并和单晶硅形成的 SiO_2 样品作了比较. 图 7 中的结果显示, 单晶硅热氧化形成的 SiO_2 及样品 6、样品 1 中 $\text{Si}2p$ 的电子结合能分别为 103.3 eV, 103.2 eV 和 102.7 eV. 这表明样品 6 形成的多孔氧化硅和单晶硅形成的氧化硅相近, 而样品 1 有较大的偏差, 反映了多孔硅氧化的不充分. 图 8 是 Bruker 88 FP-IR 上测得的样品 1、样品 6 的红外吸收光谱(IRS). 结果同样显示, 样品 6 的 SiO_2 含量组分高于样品 1. XPS 和 IRS 的分析结果均说明, 多孔硅的微观结构会影响多孔硅的氧化特性.

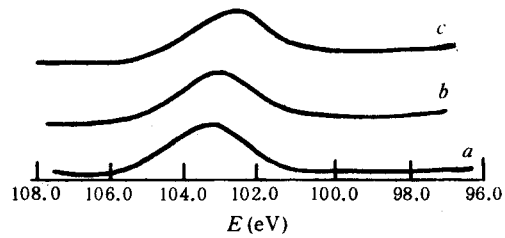


图 7 氧化层的 XPS 谱

a 单晶硅热氧化层 b 样品 6 c 样品 1

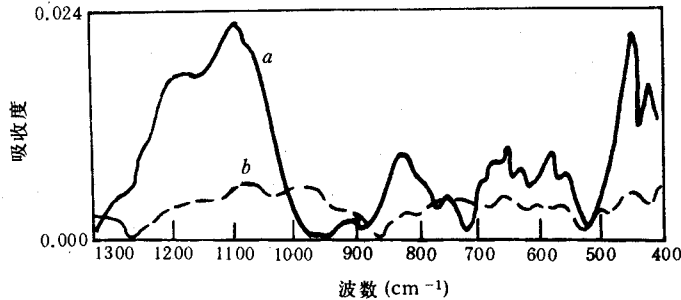


图 8 多孔氧化硅的红外吸收光谱

a 样品 6 b 样品 1

3.2 超高真空处理

本文在超高真空的条件下, 研究了多孔硅的热处理及热处理后多孔硅的氧化特性.

采用 p 型、(100)晶向、电阻率为 $0.032 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片, 然后在 HF 浓度为 42wt%、电流密度为 80 mA/cm^2 的条件下进行 1 分钟的阳极氧化反应. 阳极氧化反应立刻将样品放入 Riber 公司的超高真空 ($1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$) Si-MBE 系统, 这样基本上避免了热处理过程中的氧化. 将样品在真空室中先作 300°C , 12 小时的预处理, 再在 700°C 进行 10 分钟的热处理. 对样品作了 SEM 形貌分析, 发现多孔硅结构发生了很大变化. 多孔硅表面的 SEM 形貌照片如图 9 所示(见图版 I). 原来多孔硅表面直径小于 10 nm 的小孔在 SEM 上一般是观察不到的, 经过上述热处理后, 表面形成了 400 nm 左右的小洞. 如将上述热处理后的多孔硅样品作 300°C 、60 分钟的干氧及 750°C 、60 分钟的湿氧化后, 再测其击穿电压为穿通. 结果说明, 多孔硅经过 700°C 超高真空热处理后, 结构发生很大变化, 难以在低温下转化的为氧化硅. 如果将上述多孔硅样品超高真空热处理的温度降到 700°C 以下, 则 SEM 分析没有发现热处理后的多孔硅发生如图 9 所示的较大的结构变化, 经上述同样条件氧化, 形成的多孔氧化硅层的击穿电压大于 600 伏. 本文认为多

孔硅具有很大有效表面积,因此多孔硅具有很大的表面能.在超高真空热处理过程中,一定条件下形成的多孔硅相对一个临界处理温度,如处理温度高于这个值,硅原子将会发生沿孔壁的表面扩散,扩散的目的是使多孔硅的表面能趋于减小,扩散结果,多孔硅中的小孔结合在一起,形成如图9所示的孔径达数百nm,周围厚壁环绕的大孔.由于孔壁很厚,这时多孔硅很难在低温上(750℃)完全转化为氧化硅.

4 结语

综上所述,可得出以下一些结论:

1. 当衬底材料为中等偏高掺杂时,多孔硅具有“海绵”状和“树枝”状两种不同微观结构.它们的形成和阳极氧化反应电流密度有关.Beale模型^[4]只考虑了简并和非简并两种不同掺杂浓度的极端情况,忽略了当硅材料为中等掺杂时,阳极氧化反应电流密度对多孔硅微观结构的形成将起主要影响.一般在大电流密度下,形成的多孔硅微观结构为“树枝”状,在小电流密度,形成的是“海绵”状微观结构的多孔硅.

2. 多孔硅在较低温度(750℃)下能转化为氧化硅,不仅取决于多孔硅的多孔度,和多孔硅的微观结构也有关.一般当多孔度相近时,“树枝”状微观结构的多孔硅较“海绵”状多孔硅更易氧化.

3. 对一定条件下形成的多孔硅均对应一个热处理的临界温度,当热处理温度高于这临界温度,则多孔硅的结构发生很大变化,多孔硅的孔径变大,并很难在较低温度转化为氧化硅.

参 考 文 献

- [1] A. Uhlir, Bell System Tech. J., 1956, **36**: 333.
- [2] K. Imai, Solid State Electron., 1981, **24**: 59.
- [3] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
- [4] M. L. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis and J. D. Benjamin, Appl. Phys. Lett., 1985, **46**: 86.
- [5] R. P. Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., 1983, **42**: 386.
- [6] K. Imai and H. Unno, IEEE Transactions on Electron Devices, 1984, **ED-31**: 297.

Microstructure and Oxidation of Porous Silicon

Huang Yiping, Zheng Dawei, Li Aizhen,
Tang Tingao, Cui Qian* and Zhang Xiangjiu*

(*Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433*)

(* *Surface Physics Lab., Fudan University, Shanghai 200433*)

Received 28 August 1993, revised manuscript received 12 November 1993

Abstract The microstructure of porous silicon is studied by using cross-section transmission electron microscopy technique. The results show that in the substrate doping level a bit heavier than moderate concentration ($0.032 \Omega \cdot \text{cm}$), the formation of two distinct types of microstructure of porous silicon depends on anodization current density. In this work, Beale's model on the formation of microstructure of porous silicon is modified. The properties of porous oxidized silicon are investigated by XPS, IRS and breakdown measurement, which indicate that oxidation properties of porous silicon under low temperature ($\sim 750^\circ\text{C}$) is related not only to the porosity of porous silicon but also the microstructure, as well as the temperature of heat treatment of porous silicon before oxidation.

EEACC: 2520C

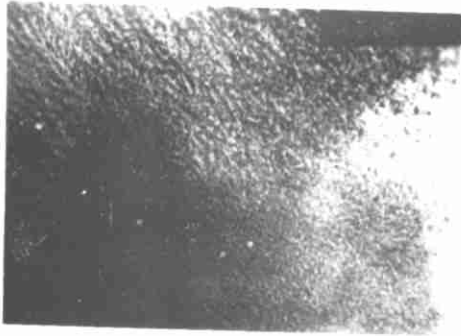


图1 在同一衬底上($p < 100 > 0.032 \Omega \cdot \text{cm}$)
具有两种微观结构多孔硅的 TEM 剖面照片

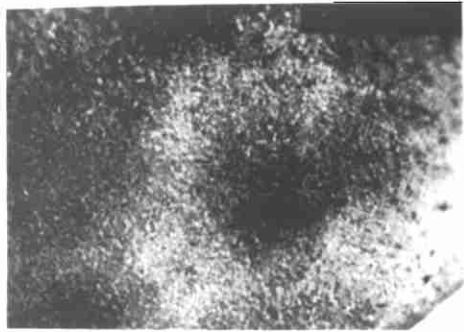


图2 “海绵”状多孔硅 TEM 剖面照片

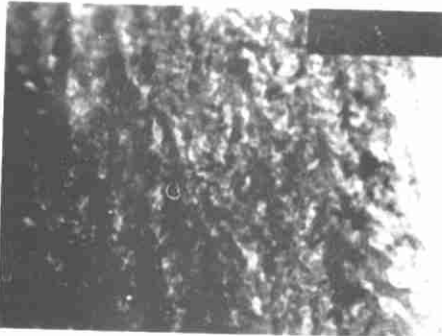


图3 “树枝”状多孔硅 TEM 剖面照片



图4 “树枝”状多孔硅层和硅衬底界面的
TEM 剖面照片(上部为硅衬底)



图5 多孔硅透射电子衍射图

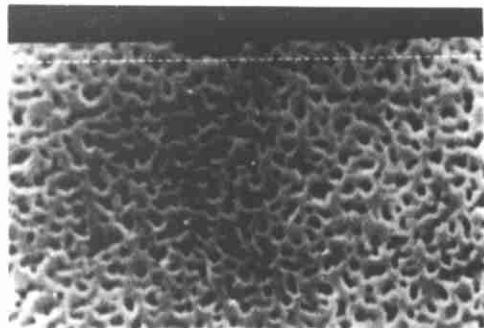


图9 经 700 C 超高真空热处理后的
多孔硅表面 SEM 形貌照片