

УДК 621.357.6:669.24

В.И.КУРМАШЕВ, канд. техн. наук (МРТИ),
А.А.ПАТРИН, канд. физ.-мат. наук (БГУ),
В.М.ДУБИН (МРТИ), В.А.СУСЛОВ (БГУ)

ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ n -КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК НА УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК

Свободные никелевые пленки широко используются в различных изделиях электронной техники, например, в качестве световых вентилях и тонкопленочных мембран конденсаторных микрофонов [1, 2]. Одним из перспективных способов получения свободных никелевых пленок является электрохимическое осаждение никеля из раствора на поверхность кремниевых подложек, поскольку для кремния достигнут наиболее высокий класс чистоты и качества обработки поверхности. Однако достижению необходимой адгезии при осаждении никеля на кремниевую подложку препятствуют различие физико-химических свойств материалов подложки и наносимого металла, способность поверхности кремния быстро пассивироваться за счет окисления, а также низ-

кая поверхностная концентрация центров кристаллизации вследствие высокого класса обработки поверхности [3]. Кроме того, наличие поверхностного потенциального барьера в кремнии [4] приводит к повышению катодного потенциала осаждения металла и, как следствие, — к наводораживанию покрытия и его отслаиванию при незначительных толщинах.

Одним из путей улучшения условий получения свободных металлических пленок — повышения адгезионной способности кремниевых подложек и уменьшения влияния поверхностного барьера — является шлифовка поверхности полупроводника. Однако она ухудшает качество выращиваемых металлических пленок из-за увеличения шероховатости. Известен способ "нарушения" поверхности кремния путем анодной обработки в водном растворе плавиковой кислоты, приводящий к формированию пористого кремния и не ухудшающий класс обработки поверхности [5].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование условий получения свободных никелевых пленок на кремниевых подложках, прошедших анодную обработку в плавиковой кислоте.

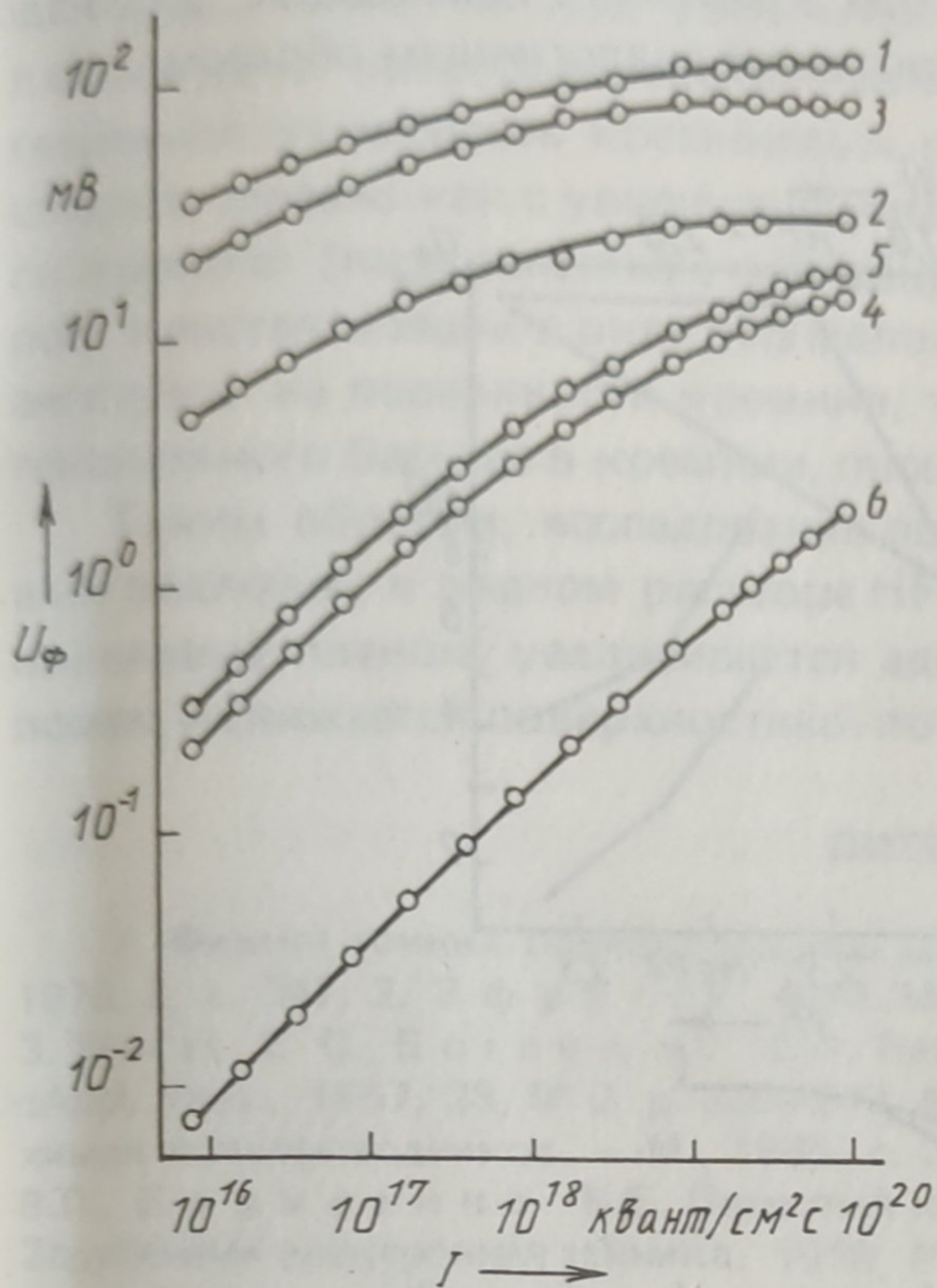
Экспериментальные исследования были выполнены на кремнии марок КЭС-0,01; КЭФ-1 и КЭФ-20, который подвергался анодной обработке в 24 %-ном HF при плотности тока 40 mA/cm^2 в течение 10 мин. Для получения свободных никелевых пленок использовался серно-кислый электролит следующего состава: никель серно-кислый — 250 г/л, натриевая соль ди-н-гексилового эфира сульфоянтарной кислоты — 1 г/л. Раствор подкислялся концентрированной серной кислотой до $\text{pH}=2$. Плотность тока осаждения составляла 100 mA/cm^2 , температура 55°C .

Для создания надежного омического контакта и уменьшения падения напряжения в электроде шлифовалась тыльная сторона кремниевой пластины алмазным микропорошком ACM 28/20 и осуществлялось меднение в растворе следующего состава (в г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200; 48 %-ный HF — 10. Затем часть медненной стороны кремниевой пластины, которая должна погружаться в электролит, закрывалась химически стойким лаком (ХСЛ). При использовании в данной работе электролитической ячейки с вертикальным расположением электродов токоподвод к кремнию осуществлялся с помощью стального прижима к незащищенной ХСЛ медненной стороне кремния.

Шлифовка поверхности тыльной стороны кремниевой пластины приводит к ее шероховатости, увеличивает силу сцепления меди с кремнием и, кроме того, препятствует образованию выпрямляющего контакта между ними. Анодирование кремния и осаждение никелевых пленок осуществляли на рабочую сторону кремниевой пластины, обработанную с помощью химико-динамической полировки до 14-го класса чистоты поверхности.

Качество свободных никелевых пленок оценивали визуально. Критерием, по которому определялись адгезионные свойства кремния, явилась толщина никелевой пленки, осаждаемой на соответствующие кремниевые подложки до момента ее полного отслаивания. Измерение высоты потенциального барьера на поверхности кремния, диффузионной длины неосновных носителей заряда и качественная оценка спектра медленных поверхностных состояний кремния проводились методом фото-зс в системе "полупроводник—электролит" непосредственно с использованием электролита, в котором осуществлялось осаждение никелевых пленок [6, 7]. Время жизни неосновных носителей

заряда в кремнии определялось стандартным методом модуляции проводимости в точечном контакте [8]; количественная оценка удельной поверхности образцов кремния производилась низкотемпературной сорбцией азота [9].



Как следует из сравнения результатов сорбционных измерений удельной поверхности до (0,17 м²/г) и после анодной обработки кремния (КЭС-0,01 — 6,2 м²/г; КЭФ-1 — 3,7; КЭФ-20 — 2,8 м²/г), в условиях, указанных выше, должен формироваться пористый кремний.

На рис. 1 приведены зависимости фото-эдс (U_{ϕ}) в системе "полупроводник-электролит" от ин-

Рис. 1. Зависимость фото-эдс U_{ϕ} в системе "полупроводник — электролит" от интенсивности I при длине волны зондирующего излучения 0,4 мкм:

1 — КЭФ-20 неанодированный; 2 — КЭФ-20 анодированный; 3 — КЭФ-1 неанодированный; 4 — КЭФ-1 анодированный; 5 — КЭС-0,01 неанодированный; 6 — КЭС-0,01 анодированный.

тенсивности падающего света I . Как следует из зависимости U_{ϕ} от I , при максимальной интенсивности наблюдается насыщение, что свидетельствует о полном спрямлении поверхностного барьера; величина фото-эдс в этом случае прямопропорциональна величине изгиба зон на поверхности кремния. Значение фото-эдс в насыщении (U_{ϕ}^H) для анодированных образцов кремния на порядок меньше U_{ϕ}^H образцов, не прошедших анодную обработку. Отсюда следует, что анодирование кремния приводит к эффективному уменьшению высоты потенциального барьера на поверхности полупроводника. Как и следовало ожидать, высота поверхностного барьера (U_S) существенно зависит от концентрации основных носителей заряда (n_0); U_S уменьшается с увеличением n_0 .

Как видно из полученных нами данных измерения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей заряда, анодная обработка кремневых подложек не приводит к существенному и однозначному изменению рекомбинационных объемных характеристик материала. Величина измеряемого сигнала фото-эдс в основном обусловлена поверхностными характеристиками полупроводниковой подложки: материалы отличаются по высоте потенциального барьера, плотности и виду энергетического спектра поверхностных состояний. Подтверждением могут служить результаты исследований кинетических зависимостей фото-эдс в системе "полупроводник-электролит". Релаксационные кривые, наблюдаемые как при включении, так и при выключении светового импульса, линеаризуются в координатах $\ln U_{\phi}$ от $t^{1/2}$, что свидетельствует об определяющем влиянии процесса перезарядки медленных поверхностных состояний на формирование кинетики фото-эдс [10]. В экспери-

менте наблюдалось также существенное различие формы релаксации фото-эдс для анодированных и неанодированных образцов кремния при включении светового импульса (рис. 2), в том числе и по параметру релаксации τ^* (величина τ^* почти на порядок выше на пористом кремнии). Релаксация фото-эдс после выключения светового импульса протекает аналогичным образом.

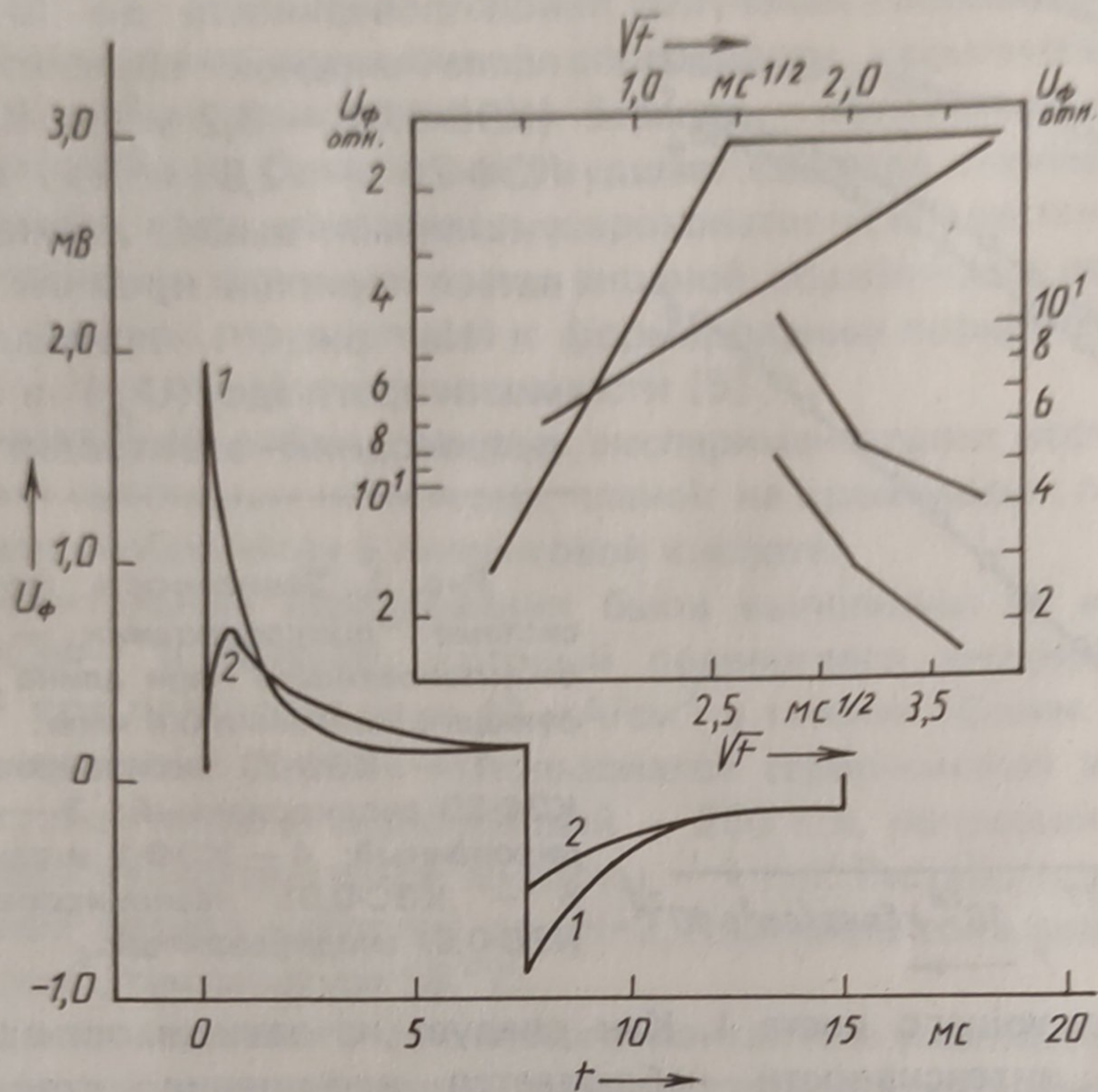


Рис. 2. Изменение фото-эдс в системе "полупроводник электролит" во времени при импульсном возбуждении поверхностно-поглощаемым светом с частотой модуляции 85 Гц на подложках КЭФ-1 до анодирования — 1 и после анодирования — 2. На вставке приведен график для определения параметра релаксации τ^* .

Таблица 1

Качественные характеристики свободных никелевых пленок, полученных на кремниевых подложках с различной адгезионной способностью

Тип материала	Толщина никелевой пленки до отслаивания d , мкм	Внешний вид никелевой пленки
КЭФ-20	Неанодированный	Сплошной пленки не образуется
	Анодированный	100 и более
КЭФ-1	Неанодированный	0,5
	Анодированный	100 и более
КЭС-0.01	Неанодированный	1
	Анодированный	100 и более

Эксперимент по осаждению никелевых пленок на кремниевые подложки, прошедшие и не прошедшие анодной обработки, показал, что более качественные пленки получаются на пористом кремнии (табл. 1).

Кроме того, на нем увеличивается максимальная толщина никелевой пленки до ее самопроизвольного отслаивания от подложки, т.е. возрастает адгезионная способность кремниевых подложек после анодной обработки. Последнее связано как с увеличением на порядок удельной поверхности пористого кремния (по сравнению с неанодированным кремнием) и появлением центров кристаллизации в виде пор малого размера (до нескольких десятков ангстрем) на поверхности кремния, так и с уменьшением поверхностного потенциального барьера в кремнии, прошедшем анодную обработку.

Таким образом, исследование показало, что анодная обработка кремниевых подложек в водном растворе HF улучшает условия получения свободных никелевых пленок: увеличивается адгезионная способность кремниевых подложек и снижается поверхностный потенциальный барьер в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физика тонких пленок/Под ред. Дж.Хасса, М.Х.Франкошба и Р.У.Гофмана. — М., 1978, 8, с. 347.
2. Эфрусси М.М. Микрофоны и их применение. — М., 1974, с. 31.
3. Wurst E. C., Borneman E.H. Rectification properties of metal — silicon contacts. — *J. Appl. Phys.*, 1957, 28, № 2, p. 235—240.
4. В.А.Мямлин, Ю.В.Плесков. Электрохимия полупроводников. — М., 1965, с. 387.
5. Лабунин В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике. — *Зарубежная электронная техника*, 1978, № 15, — 24 с.
6. Lile D.L., Davis N.M. Semiconductor profiling using an optical probe. — *Solid state Electron*, 1975, 18, № 7—8, p. 699—704.
7. Зубов В.А., Саченко А.В., Толпыго К.Б. Неравновесные поверхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах. — М., 1977, с. 256.
8. Клячко-Гурович А.Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха. — *Известия АН СССР. Серия ОХН*, 1961, 10, с. 1884—1886.
9. Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия. ГОСТ 19658—81. Приложение 8, с. 43—47.
10. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М., 1979. — 236 с.