

硼离子选择注入制备多孔硅微阵列^{*}

陈少强 邵丽 王伟明 朱建中 朱自强

(华东师范大学电子系, 上海 200062)

摘要: 根据p型硅和n型硅不同的制备多孔硅的工艺条件, 利用硼离子选择注入, 在n型硅片上的局部微区域, 形成易于腐蚀的p型硅, 用电化学腐蚀方法制备出图形化的多孔硅阵列。省去了传统掩膜腐蚀工艺的掩膜材料的选取与制备以及后道工艺中掩膜材料的清除等工艺, 克服了掩膜材料掩蔽效果较差以及存在横向钻蚀等缺点。通过AFM, SEM测试, 证明该方法的效果很好。

关键词: 多孔硅微阵列; 选择性; 电化学腐蚀; 硼离子选择注入

PACC: 3220D; 5270G; 6146

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)07-0819-05

1 引言

多孔硅是一种海绵状的纳米微孔材料, 具有很多独特的物理特性, 如很高的电阻率、很大的表面积和很强的吸附性等^[1]。自1990年人们发现多孔硅独特的发光效应以来, 多孔硅成了研究的热点, 研究工作大部分都集中在多孔硅的制备条件、发光机理以及用多孔硅作牺牲层等方面。近来随着微电子机械系统(MEMS)、生物传感器等研究的发展, 多孔硅的研究也逐渐拓展到了这些新的应用领域^[2~4]。特别是由于生物技术与计算机相结合, 迫切需要为两者之间的信息传递提供一条切实可行的途径, 生物传感器便是一个具有这种功能的端口。就生物传感器而言, 其研制关键是如何将生物敏感材料与光电器件相结合, 即必须寻找并制备出能够稳固承接生物识别分子的载体。多孔硅由于拥有大量的纳米微孔结构, 具有很大的表面积和很强的表面吸附能力, 而且有一定的生物活性, 因此可作为一种具有很好固定生物分子效果的载体材料^[2,3]。研制以多孔硅为衬底的生物传感器, 需要的不是大面积的宏多孔硅, 而是局部区域图形化的选择性多孔硅, 并且随着器件尺寸的不断缩小, 要求制备的多孔硅尺寸也越来越

越小。因此, 研究利用半导体技术中的微细加工技术制备选择性多孔硅, 成为研制微型生物传感器和其他一些硅集成电路器件的关键。

通常, 制备选择性多孔硅的方法是, 采用PVD或LPCVD方法沉积氮化硅或多晶硅作掩膜, 腐蚀后形成区域选择性多孔硅。但是, 用多晶硅作掩膜材料时会受到强烈的腐蚀, 为增强其抗腐蚀性, 通常需要在多晶硅与衬底之间长一层氧化硅, 这不仅增加了工艺的复杂程度, 而且这层氧化硅本身由于易腐蚀而降低了掩蔽的效果。用氮化硅作掩膜材料时, 由于氮化硅具有很强的机械应力, 将对多孔硅产生很大的影响, 并且氮化硅与硅衬底之间的氧化硅缓冲层也制约了氮化硅的掩蔽效果。另外, 不管采用氮化硅还是多晶硅作掩膜, 都有一个横向钻蚀的问题, 将严重影响图形的质量。在硅片上淀积掩蔽材料生成选择性多孔硅的方法还存在一个台阶问题, 即掩蔽材料和未被覆盖的硅衬底之间有一个台阶, 在形成多孔硅后去除掩蔽层的时候会影响多孔硅的性能。

利用硼离子在局部区域选择注入制备多孔硅, 可以省去传统掩膜工艺的掩膜材料的选取与制备, 以及后道工艺中掩膜材料的清除等工艺, 克服了掩膜材料掩蔽效果较差以及存在横向钻蚀等缺点, 实现了平面工艺, 便于后道工艺的处理。目前已见报道

* 国家自然科学基金(批准号: 60276036, 69925409)及上海应用材料基金与发展基金(批准号: 0202)资助项目

陈少强 男, 1979年出生, 硕士研究生, 主要从事半导体材料与器件的研究。

2003-06-31 收到, 2003-10-29 定稿

©2004 中国电子学会

的用离子注入制备选择性多孔硅的方法有 $p-p^+$ 型^[5]和 $n-n^+$ 型^[6]。 n 型硅衬底可以制备出大孔径的多孔硅,但要制备孔径小、多孔度高、表面积大的多孔硅,则选择 p 型硅衬底较为合适。而在 p 型硅衬底上采用硼离子注入形成 p^+ 区,腐蚀制备多孔硅的时候,在 p 和 p^+ 两个区域都能形成多孔硅,它们的差别主要在于多孔度、孔径及发光特性的不同^[5]。本文根据 p 型硅和 n 型硅不同的制备多孔硅的工艺条件,采用硼离子注入技术,在 n 型高阻硅衬底上的局部微区域,形成易于腐蚀的 p 型硅,用电化学腐蚀方法制备出优质图形化的多孔硅阵列,克服了传统工艺上的缺点,且制备的多孔硅具有刻蚀自停止的特征。

2 原理分析

多孔硅在氢氟酸(HF)溶液(40% HF 和乙醇的体积比为1:1)中通过电化学腐蚀形成。电化学腐蚀装置如图1所示,其中两电极均为耐腐蚀的铂片,对 p 型硅衬底而言,硅片的抛光面朝向阴极。将硅片和两个铂电极完全浸没在电化学腐蚀液中,当电极施加电压时,硅片表面发生电化学反应,腐蚀形成多孔硅^[1,6,7]。硅片的掺杂类型和掺杂浓度对多孔硅的形

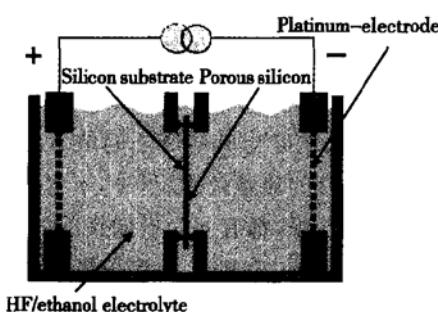


图1 多孔硅阳极氧化装置剖面图

Fig. 1 Cross-sectional view of anodic oxidation cell

成有很大影响,原理上, n 型或 p 型硅片均可腐蚀形成多孔硅^[1,6,8]。一般情况下,掺杂越重,电阻率越低,越容易形成多孔硅,形成多孔硅的掺杂类型和浓度顺序依次为 $n^+ > p^+ > p > n^{[6]}$ 。然而,不管是 n 型硅还是 p 型硅,衬底片中的空穴浓度总是腐蚀形成多孔硅的最主要因素。多孔硅的形成主要取决于电化学腐蚀液中氟离子进入硅衬底片表面参加反应消耗的空穴数。 n 型硅中空穴为少数载流子,当掺杂浓度大于等于 10^{18} cm^{-3} 时,由于隧穿效应 n 型硅会产生腐蚀。而当掺杂浓度低于 10^{17} cm^{-3} 时,则基本上不会被

腐蚀,要腐蚀成多孔硅必须辅以光照,使得硅衬底表面受到激发产生电子空穴对后,才能腐蚀制备出多孔硅^[1,8~10],无光照的条件下,基本不被腐蚀。 p 型硅片则不需要辅以光照就可腐蚀成多孔硅。图2显示了HF水溶液中 n 型和 p 型硅片的典型的I-V曲线,从图中可以清楚地看到在阳极腐蚀的条件下, n 型硅只有在光照的条件下才能获得典型的I-V曲线,即 n 型硅只有在光照的条件下才能制备出多孔硅。

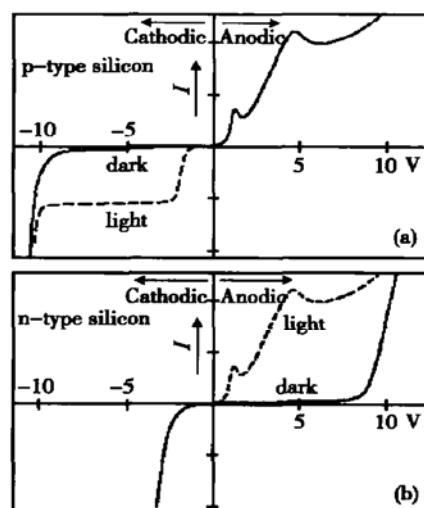


图2 典型I-V曲线 (a) p型硅片; (b) n型硅片

Fig. 2 Typical I-V curves for p-type (a) and n-type (b) silicon

我们利用 p 型硅和 n 型硅的这一差异,通过改变空穴浓度来改变衬底的导电类型从而控制腐蚀速率。本文采用硼离子选择注入技术,在 n 型硅衬底局部微区域注入硼离子并退火,形成稳定的 p 型区图形。由于经硼离子注入的 p 型区有大量空穴,易于腐蚀形成多孔硅,而未注入硼离子的区域,空穴为少子,浓度很低,无光照条件下,衬底基本不被腐蚀。这样,硼离子选择注入后的硅片经电化学腐蚀后就能形成图形化的多孔硅阵列。用该法制备多孔硅的时候在硼离子注入区和 n 型硅衬底之间存在一个pn结,在腐蚀液中腐蚀的时候该pn结是反向的,即在电解池中电流方向是由 n 型衬底流向注入的 p 区。对于理想的pn结,其反向漏电流应该为零,但是实际上材料总是存在较大的漏电流;同时由于是硅管,在反向电流中以势垒区产生电流占主要地位,势垒区宽度随反向偏压的增加而变宽,所以势垒区产生电流是不饱和的,随反向电压增加而缓慢增加。反向漏电流

的存在不断地补充了反应所消耗的空穴, 满足了制备多孔硅的条件, 而且可以使得腐蚀反应终止于该pn结的界面处, 实现腐蚀自停止.

3 工艺设计与实验

(1) 硅片的清洗

实验采用(100)晶面单抛n型硅衬底片, 电阻率为 $8\sim 12\Omega \cdot \text{cm}$. 硅片分别经III号液(浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$)、I号液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ +去离子水)、II号液($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ +去离子水)清洗后, 用去离子水冲洗, 烘干.

(2) 生长 SiO_2 掩蔽层

将清洗后的硅片放入氧化炉中, 在 1050°C 条件下, 经10min干氧、40min湿氧和15min干氧氧化后, 硅衬底上生成约400nm的 SiO_2 层.

(3) 局部硼离子注入

(a) 硅片涂胶, 烘干, 光刻, 将掩膜板上的微阵列图案转移到硅片上. 图案设计 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 单元格阵列.

(b) 将光刻后的硅片去胶, 进行硼离子注入, 注入剂量为 $1.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 能量为50keV.

(c) 注入后的硅片去除表面 SiO_2 , 冲洗后烘干, 500°C 高温退火处理1h.

(4) 腐蚀多孔硅

将硅片浸没在HF(40%):乙醇为1:1的氢氟酸溶液中进行腐蚀, 氢氟酸溶液中加入的乙醇可以降低溶液表面张力, 使反应过程中产生的 H_2 顺利逸出, 避免粘附在硅片表面, 有助于氟离子进入多孔硅微孔, 使腐蚀顺利进行^[1,7]. 将两电极接恒流源, 电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 反应温度为室温 24°C . 通电15min后取出硅片, 放入去离子水中浸泡. 制备图形化微区多孔硅阵列的工艺过程如图3所示.

4 结果与讨论

多孔硅形成后, 由于残留在微孔里的氟离子和微小的氢气泡以及腐蚀过程中产生的应力使多孔硅从去离子水中取出干燥过程中极易发生龟裂脱落. 为了防止多孔硅开裂, 增强多孔硅的稳定性, 需要对多孔硅表面进行处理. 多孔硅表面处理时, 先在 300°C 干氧气氛中预氧化1h, 然后在 1000°C 的高温下充分氧化1h^[11], 氧化形成的多孔氧化硅表面稳定.

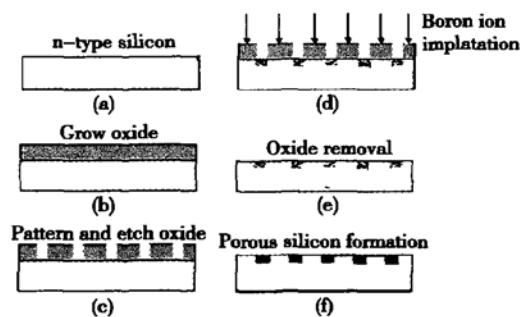


图3 选择性多孔硅的制备流程图

Fig. 3 Process sequence for fabricating selective porous silicon array

多孔氧化硅微阵列如图4(a)所示. 图4(b)为放大1500倍的多孔硅单元格边沿图, 图中未经硼离子注入的区域没有生成多孔硅, 而硼离子注入区(右下角)则生成了多孔硅, 而且生成的多孔硅边沿清晰, 基本上没有横向钻蚀. 图4(b)中左上角没有形成多孔硅的区域里, 表面显出不同的颜色而略显粗糙, 其原因经分析认为是: 硅片表面会自然形成一层氧化层, 这层氧化层在硅片腐蚀的过程中, 由于同时也受到氢氟酸不同程度的腐蚀, 表面平整度会有所降低, 在经过以后的高温氧化处理后形成不同厚度的氧化硅层而略显粗糙, 在该区域里所观察到的不同的颜色是由于不同厚度的氧化硅层对光的反射所引起的. 从其AFM图中可以看出表面粗糙度约为10nm左右, 均匀性良好, 获得的选择性较为理想, 如图5(a)所示. 为了便于比较, 我们列出了硅片抛光面的原子力显微镜照片, 如图5(b)所示, 两者形貌基本一致. 对生成的多孔硅进行SEM和AFM检测, 如图4(c)、图5(c)所示, 所得多孔硅形貌完好, 孔径在10~50nm的范围内, 属于中孔多孔硅, 经测量多孔度为64%左右, 与在普通硅片上电化学腐蚀的整片大面积多孔硅一致. 多孔硅的孔径大小取决于腐蚀液浓度配比、电流大小等很多因素. 在其他影响因素不变的条件下, 增加硼离子的注入量可以提高多孔硅的孔隙直径, 一般为2~50nm.

在同样条件下, 用经硼离子注入后的硅片分别进行15min和40min的腐蚀, 测量生成的多孔硅厚度, 结果表明生成的多孔硅厚度基本不随腐蚀时间变化而变化, 约为 $1\mu\text{m}$ 左右. 生成的多孔硅终止于 $p^+ \rightarrow n$ 结, 厚度主要取决于硼离子注入的深度(约 $1\mu\text{m}$), 具有刻蚀自停止的能力. 因此, 可通过控制硼离子注入能量控制其注入深度, 从而准确控制制备

的多孔硅厚度,但是由于离子注入的能量越高,对设备的要求也就越高,因此该法比较适合于制备薄层

的多孔硅。

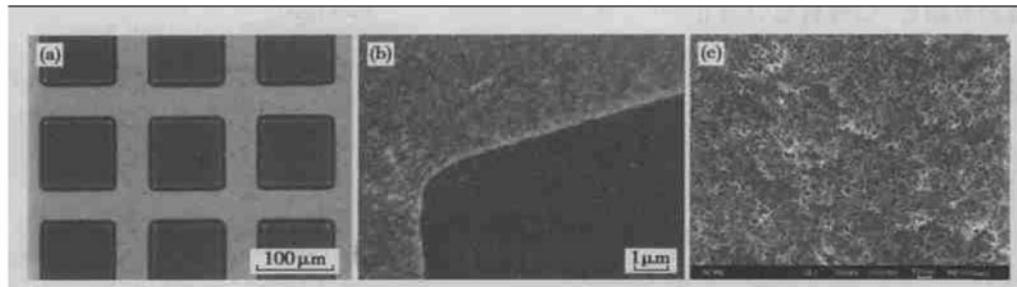


图4 选择多孔硅的照片 (a) 显微镜下的多孔硅阵列; (b) 显微镜下的阵列边沿图; (c) 选择多孔硅的扫描电镜图

Fig. 4 Photographs of selective porous silicon (a) Micrograph for porous silicon array; (b) Micrograph for array border; (c) SEM image of porous silicon surface

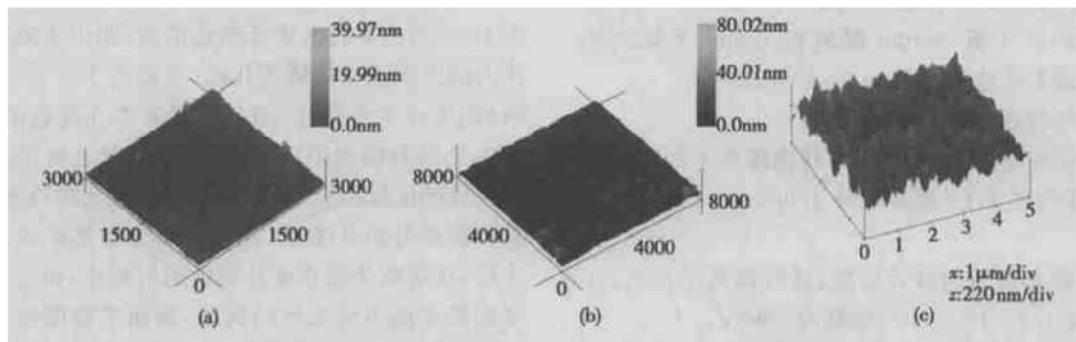


图5 原子力显微镜照片 (a) 未腐蚀区; (b) 硅片抛光面; (c) 选择性多孔硅

Fig. 5 AFM images for (a) Un-etched area; (b) Surface of polished silicon wafer; (c) Selective porous silicon

5 结论

采用硼离子注入在硅衬底局部区域选择制备多孔硅,与半导体硅工艺兼容,生成的多孔硅微阵列具有很高的选择性,基本上与掩膜版图一致,保持了图形的有序性和完整性,避免了CVD,LPCVD掩膜技术的缺陷。此外,由于硼离子注入选择腐蚀多孔硅,基本上无横向钻蚀,且具有刻蚀自停止的能力,大大提高了微区多孔硅阵列的集成度。因此,应用多孔硅为载体研制微型生物传感器,有利于生物传感器微型化和集成化,是一个很好的发展方向。

参考文献

- [1] Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 2000, 38: 1

- [2] Schöning M J, Simonis A, Ruge C, et al. A (Bio-) chemical field-effect sensor with macroporous Si as substrate material and a SiO₂/LPCVD-Si₃N₄ double layer as pH transducer. *Sensors*, 2002, 2: 11
- [3] Chan S, Fauchet P M, Li Y, et al. Porous silicon microcavities for biosensing applications. *Phys Status Solidi A*, 2000, 182: 541
- [4] Bogue R W. Novel porous silicon biosensor. *Biosensors & Bioelectronics*, 1997, 12(1): 27
- [5] Sun Lu, Zhang Shulin, Zhang Lu, et al. The photoluminescence study of p⁻/p⁺ type porous silicon. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17: 1649
- [6] Xie Kewen, Wang Xiaohong, Chen Jing, et al. Investigation of selectively forming porous silicon used in MEMS. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(6): 668 (in Chinese) [谢克文, 王晓红, 陈兢, 等. 用于MEMS的选择性形成多孔硅技术的研究. 半导体学报, 2002, 23(6): 668]
- [7] Long Yongfu, Zhu Ziqiang, Lai Zongsheng, et al. A low loss interlayer—thick layer of porous silicon and oxidized porous

- silicon for application to the microwave/RF-IC. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(6): 609 (in Chinese) [龙永福, 朱自强, 赖宗声, 等. 用于微波/射频集成电路的一种新型低损耗介质——多孔硅及氧化多孔硅厚膜. 半导体学报, 2002, 23(6): 609]
- [8] Föll H, Christophersen M, Carstensen J, et al. Formation and application of porous silicon. Mater Sci Eng R, 2002, 39: 93
- [9] Lehmann V, Föll V. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. Electrochim Soc, 1990, 137(2): 653
- [10] Christophersen M, Carstensen J, Föll H. Pore formation mechanisms for the Si-HF system. Mater Sci Eng B, 2000, 69: 23
- [11] Ou Haiyan, Yang Qingq, Lei Hongbing, et al. Growth and microanalysis of thick oxidized porous silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(3): 260 (in Chinese) [欧海燕, 杨沁清, 雷红兵, 等. 用氧化多孔硅的方法制备厚的 SiO_2 膜及其微观分析. 半导体学报, 2000, 21(3): 260]

Formation of Selective Porous Silicon Array Using Boron Ion Implantation*

Chen Shaoqiang, Shao Li, Wang Weiming, Zhu Jianzhong and Zhu Ziqiang

(Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: According to the different porous silicon fabricating process of p-type and n-type silicon substrate, a new technology of boron ion implantation to form a selective p-type array on n-type substrate is introduced. After electrochemical etching process, a selective porous silicon is obtained. By this way, the defects of the conventional mask technology are avoided. The selective porous silicon array is characterized by AFM and SEM.

Key words: selective porous silicon array; electrochemical etching; boron ion implantation

PACC: 3220D; 5270G; 6146

Article ID: 0253-4177(2004)07-0819-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60276036, No. 69925409), Shanghai AM Foundation (No. 0202)

Chen Shaoqiang male, was born in 1979, master candidate. His research interest include semiconductor materials and devices.