

# Анизотропный шейпинг макропористого кремния

© Е.В. Астрова<sup>†</sup>, А.В. Парфеньева, Г.В. Ли, Ю.А. Жарова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 июля 2014 г. Принята к печати 15 сентября 2014 г.)

Рассмотрены различные высокоаспектные структуры, которые изготавливаются из макропористого кремния с упорядоченной решеткой путем дополнительной обработки в анизотропных травителях. Определены условия и особенности получения структур со стенками, образованными одним типом медленно травящихся плоскостей: (110) или (100), и зависимость их пористости и удельной внутренней поверхности от толщины стенок. Экспериментально демонстрируются структуры в виде зигзага, сетки и столбиков, изготовленные на основе макропористого кремния с помощью анизотропной обработки в водных растворах КОН.

## 1. Введение

Макропористый кремний, полученный методом электрохимического травления [1], имеет глубокие цилиндрические каналы, ось которых располагается по нормали к поверхности пластины. Такие структуры с высоким отношением глубины пор к диаметру широко используются для решения задач микромеханики, для изготовления электродов электрохимических источников тока, солнечных элементов, фотонных кристаллов и т.д. Диаметр и форма сечения макропор после анодирования могут быть изменены с помощью дополнительной обработки (шейпинга). Для этого применяется как термическое окисление с последующим растворением окисла [2], так и жидкостное травление: изотропное [3] или анизотропное [4]. Анизотропное травление привлекательно тем, что позволяет получать разнообразную архитектуру 3D микроструктур с монодисперсными стенками, ограниченными одним типом кристаллографических плоскостей. Такие структуры представляют интерес, например, для анодов литий-ионных аккумуляторов [5–7].

Настоящая работа посвящена анизотропному травлению макропористого кремния и различным типам микроструктур, которые можно получить с помощью такой обработки.

## 2. Шейпинг макропор

Макропористый кремний получают путем анодирования в растворе HF *n*- или *p*-Si с предварительно сформированными на его поверхности затравочными ямками, которые служат центрами нуклеации макропор [8]. Период двумерной решетки затравочных ямок *a* выбирается с учетом типа проводимости и удельного сопротивления исходного материала. В зависимости от рисунка, который образуют затравочные центры, можно получить макропористую структуру, имеющую двумерную решетку с разным типом симметрии. В силу анизотропии порообразования преимущественным направлением роста макропор при анодировании является ось  $\langle 100 \rangle$ . Поэтому макропористый кремний

обычно изготавливают на пластинах, ориентированных в плоскости (100). Кристаллографическими плоскостями, параллельными оси пор, являются (100) и (110). Их следы на плоскости образца (100) располагаются под углом 45° друг относительно друга. В процессе анизотропного шейпинга круглая в сечении макропора приобретает огранку плоскостями, которые травятся с наименьшей скоростью, и в конечном счете может стать квадратной. Количественную характеристику анизотропии *A* будем определять как отношение скорости травления вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  к скорости вдоль  $\langle 100 \rangle$   $A = V(110)/V(100)$ . Например, в растворе КОН скорость травления плоскости (110) больше, чем (100), т.е.  $A > 1$ , а при добавлении изопропилового спирта (IPA) это неравенство меняется на противоположное  $A < 1$ . Соответственно в первом случае стороны квадрата образованы „медленными“ плоскостями (100), а во втором — „медленными“ плоскостями (110). Таким образом, в зависимости от используемого травителя полученный квадрат будет ориентирован тем или иным образом относительно кристаллографических направлений, лежащих в плоскости (100) (рис. 1). Следует обратить внимание на то, что усилению анизотропии для травителей с  $A > 1$  соответствует рост величины *A*, а для травителей с  $A < 1$  уменьшение этой величины.

### 2.1. Структуры на основе квадратной решетки

Квадратная решетка исходной макропористой структуры после анодирования показана на рис. 2, а. Исходная

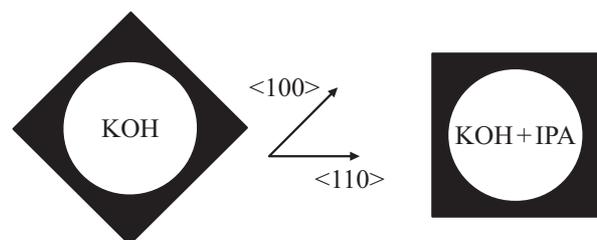


Рис. 1. Ориентация квадратного сечения макропоры в плоскости (100) в результате шейпинга в анизотропных травителях с  $A > 1$  (например, КОН) и  $A < 1$  (КОН + IPA).

<sup>†</sup> E-mail: east@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Структуры, образующиеся при анизотропном шейпинге макропористого кремния

Тип решетки	Огранка плоскостями	Анизотропия травителя	Угол между векторами обратной решетки и $\langle 110 \rangle$	Получаемая структура	Схема структуры на рисунке
Квадратная (рис. 2, а)	(110)	$A < 1$	$\Gamma - X 0^\circ$	Сетка	$2, b$
			$\Gamma - X 45^\circ$	Квадратные столбики	$2, c$
	(100)	$A > 1$	$\Gamma - X 0^\circ$	$\gg \gg$	$2, c$
			$\Gamma - X 45^\circ$	Сетка	$2, b$
Гексагональная (рис. 3, а)	(110)	$A < 1$	$\Gamma - K 0^\circ$	Прямоугольные столбики	$3, c$
			$\Gamma - K 45^\circ$	Зигзаги	$3, e$
	(100)	$A > 1$	$\Gamma - K 0^\circ$	$\gg$	$3, e$
			$\Gamma - K 45^\circ$	Прямоугольные столбики	$3, c$

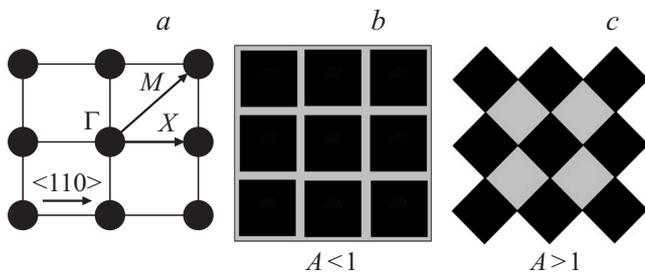


Рис. 2. Шейпинг макропористого кремния с квадратной решеткой:  $a$  — схема исходной макропористой структуры;  $b$  — после обработки в травителе с  $A < 1$ ;  $c$  — в травителе с  $A > 1$ . Серым цветом показаны кремниевые стенки.

пористость этой структуры  $p_0 = 0.785 (d/a)^2$ , где  $d$  — диаметр макропор. Когда вектор обратной решетки  $\Gamma - X$  ориентирован вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , анизотропный шейпинг позволяет получить структуру в виде сетки с квадратными отверстиями, если  $A < 1$  (рис. 2,  $b$ ), либо систему столбиков, если  $A > 1$  (рис. 2,  $c$ ). Если рисунок затравочных центров повернуть на  $45^\circ$  так, что оси  $\langle 110 \rangle$  будет параллелен вектор  $\Gamma - M$ , то структуры  $2, b$  и  $2, c$  меняются местами. Таким образом, используя разные травители, можно получить обе конфигурации, но в одном случае стенки структуры будут образованы плоскостями (110), а в другом (100) (табл. 1).

Пористость сетчатой структуры удобно выражать через толщину стенок  $t$ :

$$p = (1 - t/a)^2, \quad (1)$$

а столбчатой структуры — через сторону квадрата кремниевого столбика  $c$ :

$$p = 1 - (c/a)^2. \quad (2)$$

Удельная площадь внутренней поверхности для структуры в виде сетки

$$S = 4(a - t)/a^2. \quad (3)$$

Для структуры в виде столбиков

$$S = 4c/a^2. \quad (4)$$

## 2.2. Структуры на основе гексагональной решетки

Исходная пористость структуры с круглыми порами, организованными в гексагональную решетку, равна  $p_0 = 0.9(d/a)^2$ . На рис. 3 приведено схематическое изображение структур, которые образуются при шейпинге. Рассматривается случай, когда вектор обратной решетки  $\Gamma - K$  ориентирован вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Если  $A < 1$ , то в результате слияния пор получаются прямоугольные столбики (рис. 3,  $c$ ); если  $A > 1$ , то зигзаги (рис. 3,  $e$ ). Поворот рисунка затравок на  $45^\circ$  относительно  $\langle 110 \rangle$  приведет к замене прямоугольных столбиков на зигзаги, а зигзагов на прямоугольные столбики (см. табл. 1).

Пористость структур с дискретными порами (рис. 3,  $b$  и  $d$ )

$$p = 1.15(b/a)^2, \quad (5)$$

где  $b$  — сторона квадратной поры.

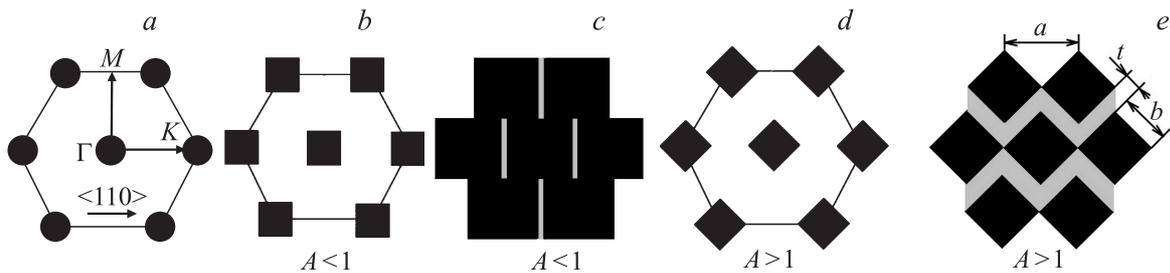
Структура рис. 3,  $c$  формируется за счет слияния пор в направлении  $\Gamma - M$  при  $b/a = 0.87$  ( $p = 87\%$ ). Образующиеся отдельно стоящие кремниевые стенки прямоугольного сечения имеют толщину  $t = 0.13a$ . Дальнейшее травление приводит к возрастанию пористости, которую можно выразить через толщину  $t$  и длину  $h$  прямоугольного столбика:

$$p = 1 - 1.15t \cdot h/a^2. \quad (6)$$

Удельная площадь внутренней поверхности структуры с прямоугольными столбиками

$$S = 2.3(h + t)/a^2. \quad (7)$$

Для травителей с  $A > 1$  смыкание пор происходит вдоль направления  $\Gamma - K$  при  $b/a = 0.707$  ( $p = 57.5\%$ ). При



**Рис. 3.** Шейпинг макропористого кремния с гексагональной решеткой: *a* — схема макропористой структуры после анодирования; *b* и *c* — структуры, образующиеся в результате анизотропного травления макропор при  $A < 1$ , *d* и *e* — при  $A > 1$ . *a, b, d* — структуры с дискретными порами; *c* — с прямоугольными столбиками, *e* — зигзаг-структура. Серым цветом показаны кремниевые стенки.

этом образуются зигзагообразные кремниевые стенки толщиной  $t_0 = 0.26a$  (рис. 3, *e*). Пористость структуры с дискретными порами ( $t > t_0$ ), выраженная через относительную толщину стенки  $t/a$ , составляет

$$p_d = 1.08 - 2.23t/a + 1.15t^2/a^2. \quad (8)$$

После слияния пор при  $t < t_0$  пористость зигзаг структуры равна

$$p_z = 1 - 1.63t/a. \quad (9)$$

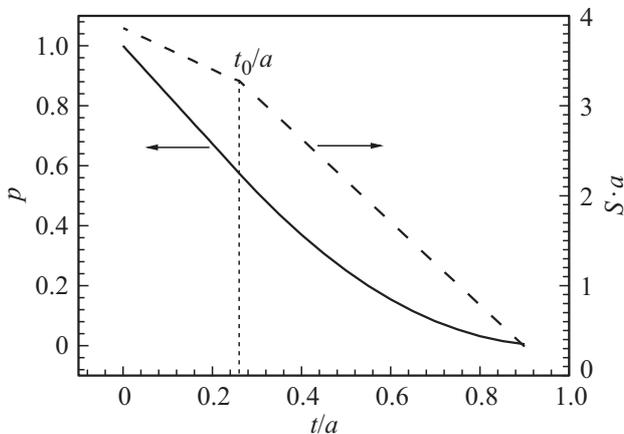
Соответственно удельная площадь внутренней поверхности

$$S_d = 1/a(4.48 - 4.62t/a) \quad \text{при } t > t_0, \quad (10)$$

$$S_z = 1/a(3.86 - 2.31t/a) \quad \text{при } t < t_0. \quad (11)$$

На рис. 4 приведены графики, рассчитанные по формулам (8)–(11). Толщина стенок приводится в безразмерных единицах, нормированных на период решетки  $a$ . На правой оси отложены безразмерные единицы, характеризующие удельную внутреннюю поверхность: произведение  $S \cdot a$ .

Рассмотренные выше четыре типа структур и условия их получения сведены в табл. 1.



**Рис. 4.** Расчетная пористость и удельная площадь поверхности зигзаг-структуры на основе гексагональной решетки в зависимости от толщины стенки.

### 2.3. Выбор анизотропного травителя

Анизотропное травление кремния, его температурная и концентрационная зависимости исследованы достаточно подробно в работах [9–17]. Анизотропное травление проводят обычно при высокой температуре (70–100°C), чтобы обеспечить высокую скорость удаления материала. При шейпинге макропор нас прежде всего интересует соотношение скоростей травления плоскостей (110) и (100), т. е. величина  $A$ . Для наших целей предпочтение следует отдавать малым скоростям травления, обеспечивающим лучший контроль за процессом шейпинга. Большинство распространенных щелочных травителей характеризуются анизотропией  $A > 1$ . Это концентрированные водные растворы КОН, EDP (этилендиамин, пирокатехин, вода) и ТМАН (тетраметиламмоний гидроксид). Добавление к ним IPA или поверхностно-активных веществ ПАВ (например, Triton X-100, NCW-1002 и др.) приводит к снижению скорости травления вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  и мало влияет на скорость вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Это дает возможность изменить соотношение скоростей и получить травители с  $A < 1$ .

Наиболее изучены свойства анизотропных травителей на основе КОН. Проанализируем концентрационную зависимость анизотропии  $A$  для травителей КОН и КОН + IPA. Отметим, что IPA добавляется в водные растворы КОН до получения насыщенного раствора, поэтому содержание IPA обычно не указывают [9].

Из рис. 5 видно, что наиболее выраженной анизотропией (наибольшим отклонением  $A$  от единицы) в случае КОН обладают растворы с высокой концентрацией. В случае КОН + IPA самую сильную анизотропию проявляют растворы малой концентрации с  $A < 1$ . Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что изменение температуры мало меняет характер зависимости анизотропии от концентрации [10].

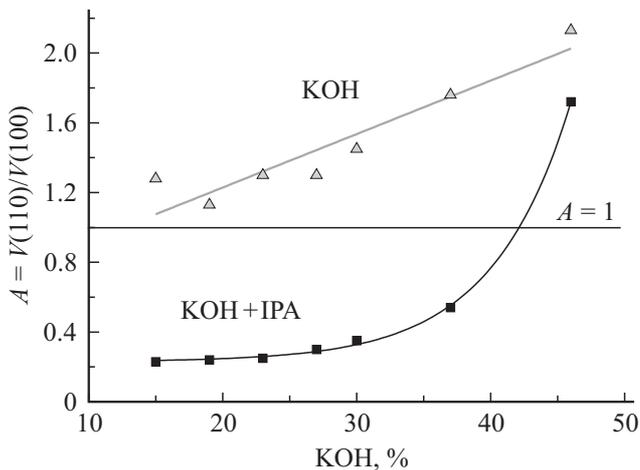
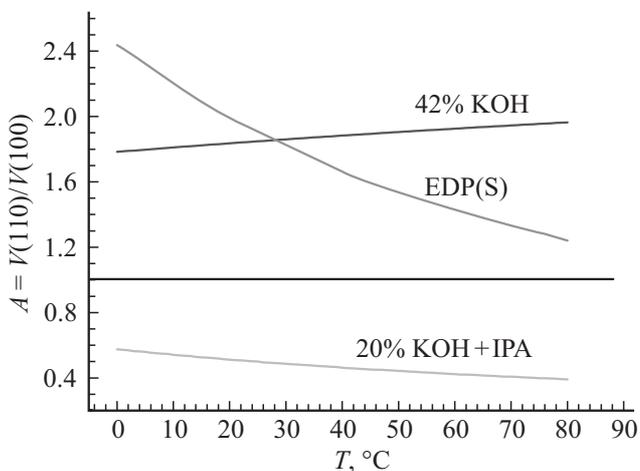
Температурная зависимость скорости травления имеет активационный характер и описывается формулой  $V = V_0 \exp(-E_a/kT)$ . Энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциальные множители  $V_0$  различаются для плоскостей (110) и (100). Используя эмпирические формулы для скоростей травления из работы [10], мы определили

**Таблица 2.** Температурная зависимость анизотропии скорости травления плоскостей (110) и (100) и ее величина для четырех значений температуры

Состав травителя	Температурная зависимость анизотропии	Анизотропия $A = V(110)/V(100)$			
		5°C	23°C	50°C	80°C
42% KOH	$A = 2.73 \exp(-0.01/kT)$	1.80	1.85	1.91	1.97
EDP(S)*	$A = 0.124 \exp(0.07/kT)$	2.29	1.91	1.53	1.23
20% KOH + IPA	$A = 0.105 \exp(0.04/kT)$	0.55	0.50	0.44	0.39

Примечание. \* Состав медленного травителя EDP(S): вода (133 мл): этилендиамин (1000 мл): пирокатехин (160 г): пиразин (6 г).

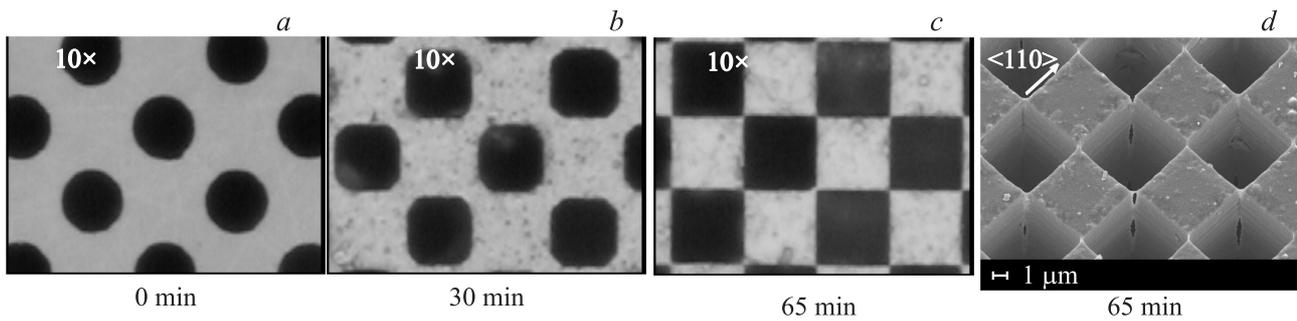
температурную зависимость анизотропии применительно к трем анизотропным травителям (см. табл. 2) и построили графики этой зависимости (рис. 6). Из приведенных на рис. 6 зависимостей видно, что для растворов KOH и KOH + IPA анизотропия усиливается с ростом

**Рис. 5.** Зависимость анизотропии скорости травления для направлений (110) и (100) от состава травителя, полученная из данных работы [9].  $T = 75^\circ\text{C}$ .**Рис. 6.** Температурная зависимость анизотропии травления плоскостей (110) и (100) в различных растворах.

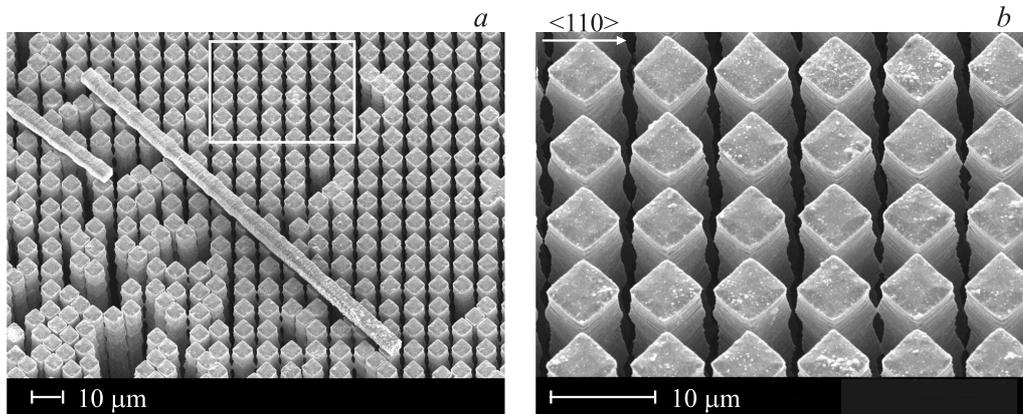
температуры, т.е. шейпинг лучше проводить при высокой температуре. Кроме KOH, среди других травителей с  $A > 1$  наиболее выраженной анизотропией обладает EDP. В отличие от KOH, для раствора EDP(S)  $A$  увеличивается (анизотропия усиливается) при понижении температуры, т.е. процесс предпочтительно проводить при низких температурах. При выборе температуры анизотропной обработки макропористого кремния следует учитывать также и величину абсолютной скорости травления. Например, для 42% KOH при  $80^\circ\text{C}$  скорость травления плоскости (110) составляет 1.98 мкм/мин и является слишком высокой для макропор размером 3–5 мкм. При  $50^\circ\text{C}$  эта скорость падает до 0.32 мкм/мин, что позволяет лучше контролировать процесс шейпинга и получать воспроизводимые результаты.

### 3. Эксперимент

Для изготовления макропористого кремния использовались пластины  $n$ -Si (100) с удельным сопротивлением 15 Ом·см. Пластины разрезались на образцы квадратной формы  $30 \times 30$  мм со сторонами, ориентированными вдоль кристаллографических направлений (110). С помощью ионной имплантации фосфора на обратной стороне пластин изготавливался  $n^+$ -контакт. Для получения рисунка затравочных ямок были использованы фотошаблоны с квадратной и гексагональной решетками, период которых  $a = 8$  мкм. Ориентация рисунка затравок была такова, что вектор  $(\Gamma-X)/(\Gamma-K)$  был либо параллелен кристаллографической оси (110) (угол  $0^\circ$  относительно края образца), либо повернут на  $45^\circ$  (соответственно  $(\Gamma-X)/(\Gamma-K)$  вдоль оси (100)). Затравочные ямки получали с помощью анизотропного травления кремния через окна в маске плазмохимического окисла  $\text{SiO}_2$ . Макропоры глубиной 50–200 мкм образовывались в результате электрохимического травления в условиях подсветки с обратной стороны образца. Анодирование проводилось в 4%-ном водном растворе HF, содержащем 5% этилового спирта, в режиме, обеспечивающем постоянный диаметр пор по глубине [8]. Для улучшения равномерности анизотропного травления шейпинг в большинстве случаев проводился на мембранах. Для получения мембран после анодирования макропоры вскрывали с обратной стороны образца путем механического удаления подложки. Чтобы следить



**Рис. 7.** Изменение формы сечения макропор в процессе шейпинга в  $\text{KOH} + \text{IPA}$ : *a-c* — вид сверху в оптическом микроскопе; *d* — под углом в сканирующем электронном микроскопе; *a* — исходные поры, *b* — после анизотропного травления в течение 30 мин, *c* и *d* — в течение 65 мин.



**Рис. 8.** Столбчатая структура, полученная шейпингом макропористого кремния с квадратной решеткой в  $\text{KOH} + \text{IPA}$ . Вектор  $\Gamma-X$  направлен под углом  $45^\circ$  относительно  $\langle 110 \rangle$ .

за изменением формы сечения пор с лицевой стороны, удаляли затравки с помощью полировки.

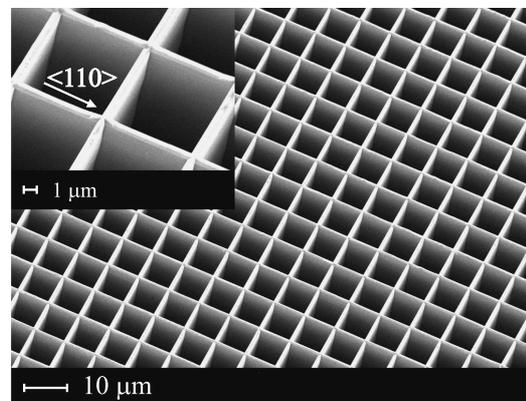
### 3.1. Структуры, ограниченные плоскостями (110)

Для их изготовления использовался травитель, имеющий  $A < 1$  (12.5% водный раствор  $\text{KOH}$  с изопропиловым спиртом). Шейпинг проводился при температуре  $23-30^\circ\text{C}$ . На основе квадратной решетки были изготовлены квадратные столбики (рис. 7, 8) и сетка (рис. 9). Для получения столбчатой структуры сначала формировали связную решетку квадратных пор в виде „шахматной доски“ с пористостью 44% (рис. 7, *c, d*), а затем на одну из сторон мембраны проводили гальваническое осаждение меди толщиной 60 мкм и продолжали травление до образования отдельных столбиков, скрепленных медной подложкой (рис. 8).

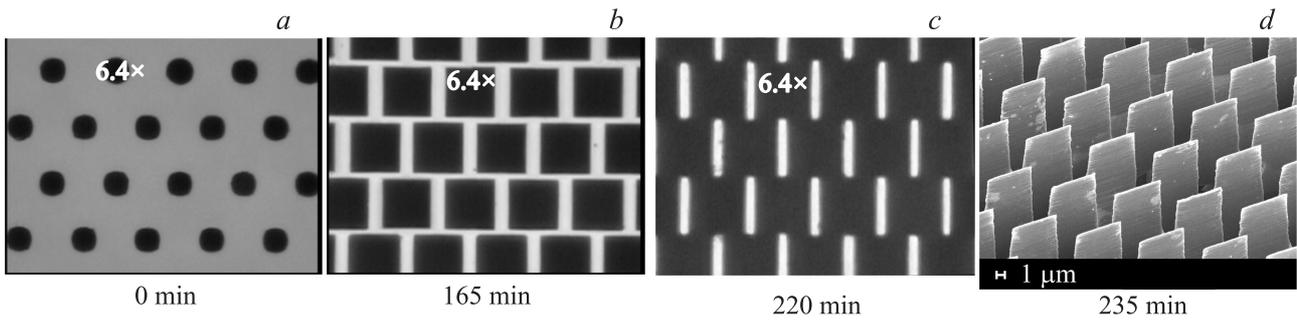
На рис. 7 показано, что круглое сечение поры сначала приобретает форму восьмигранника (рис. 7, *b*), ограниченного двумя типами плоскостей: (100) и (110), и только при большей продолжительности обработки сечение становится квадратным со сторонами, образованными плоскостями (110). На рис. 8, *a* и *b* в разном масштабе показано электронное изображение полученной структуры, состоящей из столбиков высотой 155 мкм. Сторона столбика  $c = 4.86$  мкм, пористость структуры 63%.

С использованием гексагональной решетки были изготовлены прямоугольные столбики и зигзаг структура. На рис. 10 показано, как по мере увеличения времени травления из макропористого кремния получают прямоугольные столбики.

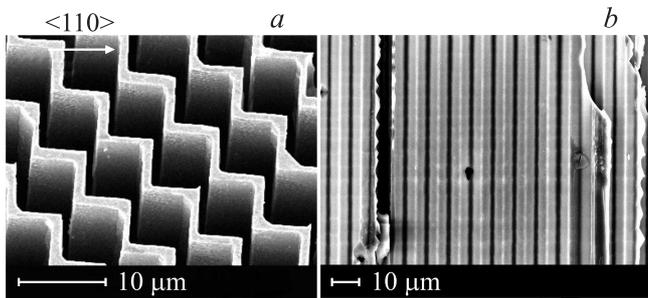
На рис. 11 приводится микрофотография зигзаг структуры. При использовании в качестве анода литий-ионных



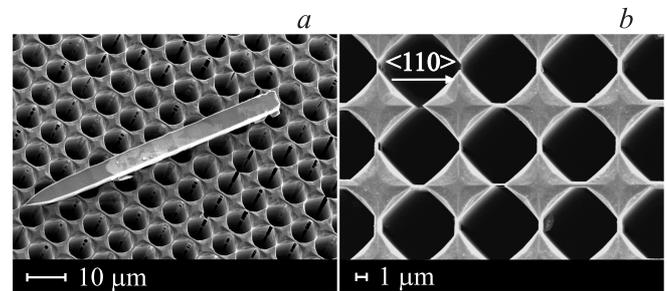
**Рис. 9.** Сетчатая структура, полученная из макропористого кремния с квадратной решеткой шейпингом в  $\text{KOH} + \text{IPA}$ . Толщина стенок 0.67 мкм, пористость 84%.



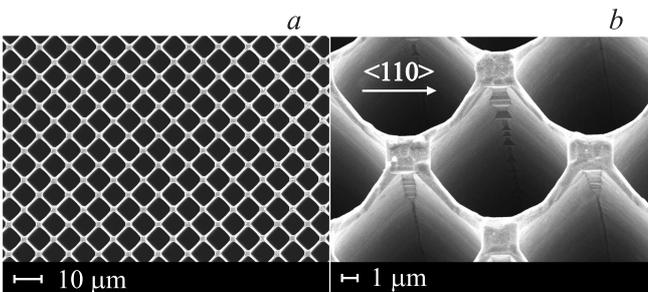
**Рис. 10.** Получение прямоугольных столбиков из макропористого кремния с гексагональной решеткой в процессе шейпинга в  $\text{KOH} + \text{IPA}$ : *a* — исходные макропористая структура, *b* — результат травления в течение 165 мин, *c* — 220 мин, *d* — 235 мин. (*a-c* — вид сверху в оптическом микроскопе, *d* — в электронном микроскопе под углом). Толщина стенок полученной структуры 1 мкм, пористость 87%.



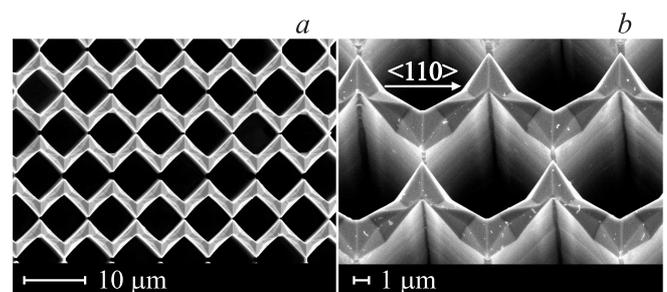
**Рис. 11.** Зигзаг структура, полученная на основе макропористого кремния с гексагональной решеткой в результате шейпинга в  $\text{KOH} + \text{IPA}$ : *a* — вид под углом к поверхности, *b* — вертикальное сечение структуры вдоль линии зигзагов. Толщина стенок 1 мкм, пористость 80%.



**Рис. 13.** Столбчатая структура, полученная на основе макропористого кремния с квадратной решеткой в результате обработки в  $\text{KOH}$ : *a* — снимок под углом к поверхности вместе с выпавшим столбиком, *b* — вид по нормали к поверхности.



**Рис. 12.** Сетчатая структура, полученная из макропористого кремния с квадратной решеткой шейпингом в  $\text{KOH}$ : *a* — вид сверху по нормали к поверхности, *b* — вид под углом  $20^\circ$ . Толщина стенок 0.5 мкм, пористость 88%.



**Рис. 14.** Зигзаг-структура на основе макропористого кремния с гексагональной решеткой, полученная шейпингом в  $\text{KOH}$  при  $T = 50^\circ\text{C}$ : *a* — вид сверху по нормали к поверхности, *b* — вид под углом  $20^\circ$ . Толщина стенок 1.72 мкм, пористость 65%.

аккумуляторов она обладает рядом преимуществ по сравнению со столбиками [18].

### 3.2. Структуры, ограниченные плоскостями (100)

Для их изготовления использовался травитель, имеющий  $A > 1$ : водный раствор  $\text{KOH}$  с концентрацией 34–44%. На основе квадратной решетки изготовлены

сетка (рис. 12) и квадратные столбики (рис. 13), а на основе гексагональной решетки зигзаг-структура (рис. 14).

На рис. 13, *b* видно, что структура несколько недотравлена (остались перемычки между столбиками). Это сделано намеренно, чтобы структура не распалась на отдельные столбики, так как подложка отсутствует. Особенностью шейпинга в водном растворе  $\text{KOH}$  является выраженная огранка верхней поверхности структур (см. рис. 12, *b*, 13, *b*, 14, *b*).

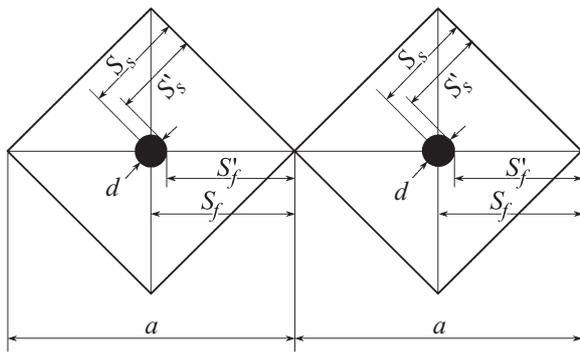


Рис. 15. Схема образования пор с квадратным сечением.

#### 4. Обсуждение результатов

Анизотропный шейпинг является удобным способом формирования высокоаспектных структур различной архитектуры. Для огранки одним типом кристаллографических плоскостей необходимо, чтобы сечение поры приобрело квадратную форму. Такая возможность не всегда реализуется, например, если исходный размер пор слишком велик, а анизотропия слабая. Оценим, как зависит максимальный размер пор в исходной макропористой структуре после анодирования от анизотропии травителя. Примем за критерий формирования структур образование квадратов с диагональю  $a$ . Такие квадраты должны соединиться вершинами (см. рис. 15).

Чтобы получился квадрат без срезанных углов, т.е. огранка медленными плоскостями произошла полностью, надо, чтобы изначальный диаметр поры был не более некой максимальной величины. Для удобства анализа за меру анизотропии травителя возьмем параметр  $B = V_s/V_f$ , где  $V_s$  — скорость травления для „медленных“ плоскостей, а  $V_f$  — для „быстрых“. Тогда для травителей с  $A < 1$  параметр  $B = A$ , а для травителей с  $A > 1$  параметр  $B = 1/A$ . Перемещение края поры в процессе шейпинга происходит на расстояние  $S_f'$  и  $S_s'$ , соответственно (рис. 15). Для  $d = 0$  отношение  $S_s/S_f = B = 0.7$ . При более слабой анизотропии ( $B > 0.7$ ) будет получаться восьмиугольник, равносторонний при  $B = 1$ . По мере увеличения времени травления длина одних сторон восьмиугольника уменьшается, других возрастает вплоть до формирования квадрата, ограненного медленно травящимися плоскостями. Если  $2r = d \neq 0$ , то анизотропия, которая обеспечит получение квадрата, должна быть сильнее. Ее легко определить из геометрических соотношений

$$B = S'_s/S'_f = (0.35a - r)/(0.5a - r), \quad (12)$$

откуда

$$d/a = (0.7 - B)/(1 - B). \quad (13)$$

Далее приводится зависимость максимально допустимого начального диаметра круглых макропор от анизотропии (рис. 16). Чем сильнее анизотропия (меньше

величина  $B$ ), тем больше допустимый диаметр  $d$  и соответственно выше допустимая пористость исходного макропористого кремния  $p_0$ .

Приведенные оценки справедливы для изначально круглого сечения макропор. В реальности эта форма может немного отличаться от круглой и, в зависимости от режима анодирования, приобретать более или менее выраженную форму скругленного квадрата со сторонами  $\langle 110 \rangle$  (рис. 17). Отклонение исходной формы поперечного сечения макропоры от круглого определяется отношением ее диаметра вдоль  $\langle 110 \rangle$  к таковому вдоль  $\langle 100 \rangle$   $F = d_{110}/d_{100}$ . При этом стороны исходного квадрата образованы плоскостями  $\langle 110 \rangle$ .

Оценим максимальный размер исходных пор для этого случая. Пусть начальная анизотропия формы сечения поры  $F = d_s/d_f$ , т.е. определяется отношением размера макропоры вдоль медленного и быстрого направлений анодирования. Тогда в выражении (12) радиус  $r$  следует заменить на  $r_s$  в числителе и на  $r_f$  в знаменателе.

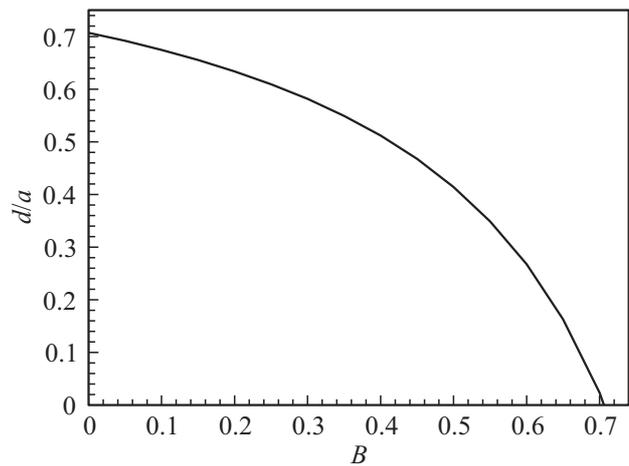


Рис. 16. Максимальный начальный диаметр макропор в относительных единицах в зависимости от анизотропии травителя  $B$ , при котором можно получить квадратное сечение.

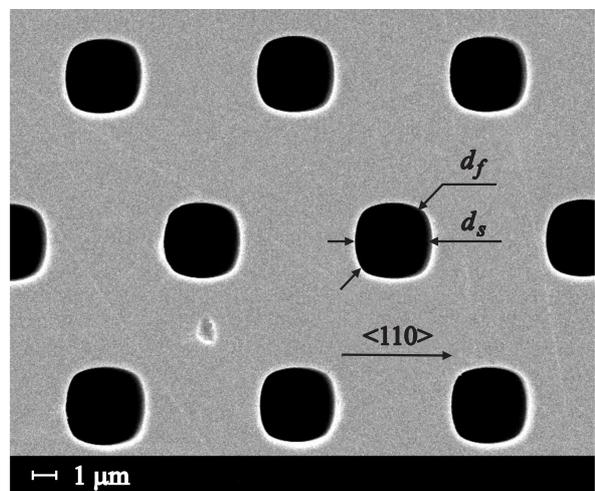


Рис. 17. Форма исходных макропор.

Конечное выражение будет выглядеть как

$$d_f/a = (0.7 - B)/(F - B). \quad (14)$$

При отклонении формы сечения исходной макропоры от круга задача шейпинга облегчается, если требуется получить квадрат со сторонами вдоль  $\langle 110 \rangle$ , и усложняется, если эти стороны должны быть ориентированы вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Поэтому в последнем случае более критичным становится выбор травителя и условий анизотропного травления.

## 5. Заключение

Таким образом, с помощью анизотропной обработки макропористого кремния можно изменить форму сечения макропоры на квадратную и изготовить различные высокоаспектные структуры, ограниченные одним типом плоскостей:  $\langle 110 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$ , при этом кремниевые стенки таких микроструктур имеют одинаковую толщину (монодисперсны). Для получения определенного типа структуры с огранкой заданными плоскостями требуется правильно выбрать ориентацию рисунка фотошаблона относительно кристаллографических направлений, подходящий анизотропный травитель, условия обработки и пористость исходного макропористого кремния. Структуры, образованные плоскостями  $\langle 110 \rangle$ , получить легче, чем те, что образованы плоскостями  $\langle 100 \rangle$ , так как исходная форма пор после анодирования несколько отличается от круглой. В первом случае намечающуюся огранку остается только усилить, а во втором случае преодолеть.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-03-0031, 14-03-31788 мол\_а и № 15-08-02805, грантов ведущих научных школ НШ-347.2014.2 и стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-1952.2012.1.

## Список литературы

- [1] V. Lehmann, H. Föll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [2] T. Trifonov, M. Garín, A. Rodríguez, L.F. Marsal, R. Alcubilla. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 3237 (2007).
- [3] H. Föll, J. Carstensen, E. Ossei-Wusu, A. Cojocar, E. Quiroga-Gonzalez, G. Neumann. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A580 (2011).
- [4] V. Lehmann. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 1318 (2007).
- [5] E. Quiroga-González, J. Carstensen, H. Föll. *Electrochim. Acta*, **101**, 93 (2013).
- [6] Г.В. Ли, Т.Л. Кулова, В.А. Толмачев, А.В. Черниенко, М.А. Баранов, С.И. Павлов, Е.В. Астрова, А.М. Скундин. *ФТП*, **47**, 1288 (2013).
- [7] H. Wu, Y. Cui. *Nano Today*, **7**, 414 (2012).
- [8] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Weinheim, Wiley-VCH, 2002) chap. 9, p. 183.
- [9] I. Zubel, K. Rola, M. Kramkowska. *Sensors Actuators A*, **171**, 436 (2011).

- [10] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgortel. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3612 (1990).
- [11] M. Elwenspock, H.V. Jansen. *Silicon micromachining* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004) chap. 2, p. 5.
- [12] I. Zubel, M. Kramkowska. *Sensors Actuators A*, **101**, 255 (2002).
- [13] R. Wind, M. Hines. *Surf. Sci.*, **460**, 21 (2000).
- [14] R. Wind, H. Jones, M. Little, M. Hines. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1557 (2002).
- [15] D. Resnik, D. Vrtacnik, U. Aljancic, M. Mozek, S. Amon. *J. Micromech. Microeng.*, **5**, 1174 (2005).
- [16] O. Powell, H.B. Harrison. *J. Micromech. Microeng.*, **11**, 217 (2001).
- [17] Ya. Jiang, Q. Huang. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 524 (2005).
- [18] А.В. Черниенко, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова. *Письма ЖТФ*, **39**, 17 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

## Anisotropic shaping of macroporous silicon

*E.V. Astrova, A.V. Parfeneva, G.V. Li, Yu.A. Zharova*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The paper presents various high aspect structures obtained by anisotropic postanodization treatment of regular macroporous silicon. We deal with structures composed of thin Si walls formed by a single type of slow etched planes  $\langle 110 \rangle$  or  $\langle 100 \rangle$ . Dependence on the wall thickness of porosity and specific internal surface area of the structures are determined. Choice of the treatment regimes and characteristic features of the shaping process are considered in detail. We demonstrate zigzag, grid and pillar-shaped structures experimentally fabricated of macroporous silicon by anisotropic treatment in KOH aqueous solutions.