

06:07

Зигзагообразные структуры, полученные анизотропным травлением макропористого кремния

© А.В. Черниенко, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: cheal@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2013 г.

Продемонстрировано получение высокоаспектных структур с тонкими гофрированными стенками путем обработки макропористого кремния с тригональной решеткой в анизотропных травителях. Для этого перед электрохимическим травлением создается определенная ориентация рисунка затравочных ямок относительно кристаллографических осей и применяется определенный состав раствора для обработки макропор после анодирования. Обсуждается возможность применения зигзагообразных структур в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов.

Кремниевые структуры с высоким аспектным отношением глубины к ширине (несколько сотен) можно получить с помощью фотоэлектрохимического травления *n*-Si в водном растворе плавиковой кислоты или в *p*-Si с использованием органических электролитов [1,2]. Для этого на поверхности пластины, ориентированной в плоскости (100), создается определенный рисунок затравочных углублений (ямки или полоски), которые служат центрами нуклеации при формировании регулярных цилиндрических макропор и щелей с вертикальными стенками [3–5]. Разнообразие получаемых структур может быть существенно расширено путем дополнительной обработки макропористого кремния после анодирования. Для увеличения пористости и получения столбиков используют методы изотропной обработки, например многократное термическое окисление и растворение окисла [6]. Анизотропное травление в различных щелочных растворах позволяет изменить форму сечения макропор на квадратную. Авторы [7] использовали метод анизотропного травления для получения трехмерных фотонных кристаллов на основе макропористого кремния с модулированным по

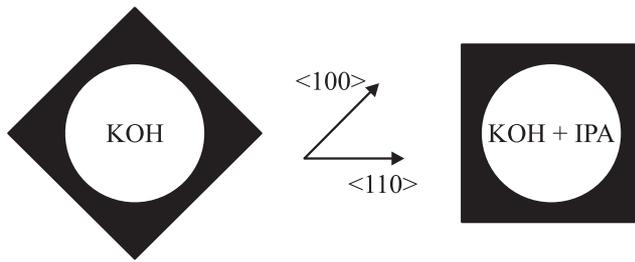


Рис. 1. Результат трансформации круглого сечения пор (светлое поле) в квадратное сечение (темное поле) при травлении в водном растворе KOH и в KOH+IPA.

глубине диаметром каналов. В работе [8] впервые было показано, что если структуры с цилиндрическими порами после анодирования обрабатывались в разных анизотропных травителях, то можно получать квадратные в сечении поры с разной ориентацией сторон. В обеих публикациях макропоры были организованы в квадратную решетку.

В данной работе сообщается о высокоаспектных структурах, состоящих из гофрированных кремниевых стенок, которые изготовлены на основе тригональной решетки макропористого кремния.

В щелочных растворах скорость травления плоскости (111) на два порядка меньше, чем скорость травления других плоскостей. А соотношение между скоростями травления плоскостей (100) и (110), $V(100)$ и $V(110)$, может меняться местами в зависимости от состава травителя [9]. Так, в водном растворе едкого калия (KOH) $V(110) > V(100)$. Добавление изопропилового спирта (IPA) приводит к замедлению скорости травления плоскостей (110), оставляя неизменной скорость для (100) [10]. В результате соотношение скоростей можно изменить на обратное $V(100) > V(110)$. При травлении вогнутых поверхностей появляется огранка медленно травящимися плоскостями: в случае водного раствора KOH это плоскости (100), в случае KOH+IPA — плоскости (110) (рис. 1).

Тригональная решетка макропор имеет два основных взаимно перпендикулярных направления, которые обозначают как $\Gamma-K$ и $\Gamma-M$ (рис. 2, а). Если вектор $\Gamma-K$ расположить параллельно кри-

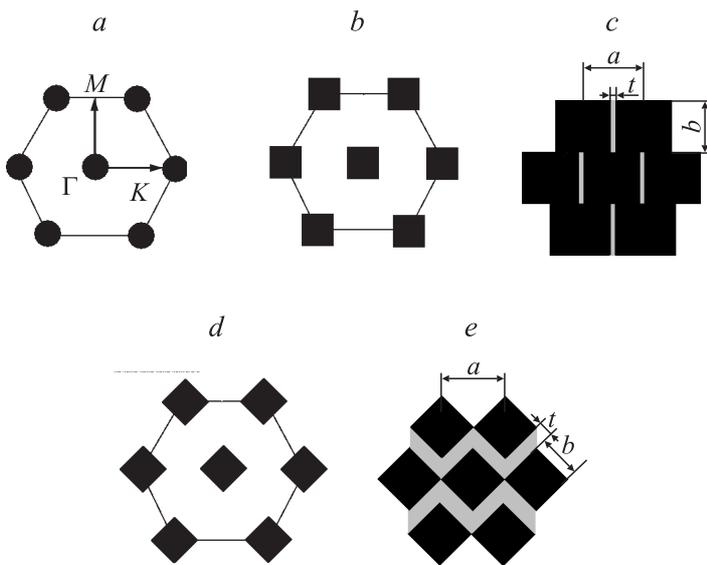


Рис. 2. Схема структур на основе тригональной решетки макропористого кремния: *a* — после анодирования; *b, c, d, e* — после дополнительного анизотропного травления; *b, c* — при ориентации $\Gamma-K \parallel \langle 110 \rangle$ и травлении в растворе $\text{KOH}+\text{IPA}$ или при $\Gamma-K \parallel \langle 100 \rangle$ и травлении в KOH ; *d, e* — при ориентации $\Gamma-K \parallel \langle 110 \rangle$ и травлении в KOH или при ориентации $\Gamma-K \parallel \langle 100 \rangle$ и травлении в $\text{KOH}+\text{IPA}$. Кремниевые стенки, образующиеся при увеличении размера пор, на *c* и *e* показаны серым.

сталлографической оси $\langle 110 \rangle$, то использование раствора $\text{KOH}+\text{IPA}$ приведет к порам, имеющим в сечении квадрат, стороны которого ориентированы вдоль $\Gamma-K$ (рис. 2, *b*). Если же использовать KOH , то эти квадраты будут повернуты на 45° (рис. 2, *d*). Те же результаты можно получить, одновременно поменяв местами травители и ориентацию рисунка затравочных ямок относительно кристаллографических осей. Если изначально направление $\Gamma-K$ ориентировать параллельно оси $\langle 100 \rangle$, то при травлении в KOH стороны квадратных пор будут ориентированы вдоль рядов (рис. 2, *b*), а при травлении в $\text{KOH}+\text{IPA}$ будут повернуты (рис. 2, *d*).

Для обеих структур с конфигурацией, приведенной на рис. 2, *b* и *d*, пористость структуры с квадратными порами $p = 1.15b^2/a^2$, где a — период решетки, b — сторона квадрата. Для структуры, изображенной на рис. 2, *b* увеличение размера пор приводит к образованию кремниевых стенок разной толщины. В относительных единицах их толщина вдоль $\Gamma-K$ составляет $t_K/a = 1 - b/a$; вдоль $\Gamma-M$ $t_M/a = 0.87 - b/a$. Слияние пор по мере увеличения размера квадратов происходит в направлении $\Gamma-M$ при $b/a = 0.87$ ($p = 87\%$). При этом образуются отдельно стоящие кремниевые стенки прямоугольного сечения толщиной $t = 0.13a$ (рис. 2, *c*).

В случае структуры, приведенной на рис. 2, *d*, смыкание пор происходит вдоль направления $\Gamma-K$ при $b/a = 0.707$ ($p = 57.5\%$). При этом образуются зигзагообразные кремниевые стенки толщиной $t = 0.261a$ (рис. 2, *e*). Дальнейшее увеличение размера пор приводит к уменьшению толщины стенок, ширина которых может быть рассчитана по формуле $t = 0.968a - b$. Следует отметить, что как только структура превратилась в зигзагообразную, т. е. исчезла связность между рядами гофрированных стенок, в структуре появляются не только вогнутые, но и выпуклые поверхности. При этом может возникать огранка быстро травящимися плоскостями. Это означает, что при дальнейшей трансформации структуры (рис. 2, *e*) будет происходить не только уменьшение ширины стенок, но и усечение внешних углов.

Для эксперимента в качестве исходного материала были использованы пластины n -Si (100) с удельным сопротивлением $15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Пластины разрезались на образцы квадратной формы $30 \times 30 \text{ мм}$ со сторонами, ориентированными вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. С помощью ионной имплантации фосфора на обратной стороне пластин изготавливался n^+ -контакт. Для получения затравочных ямок был использован фотошаблон с рисунком в виде тригональной решетки с периодом $8 \mu\text{м}$. Ориентация фотошаблона была такова, что ряды затравок (направление $\Gamma-K$) были либо параллельны кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ (угол 0° относительно края образца), либо повернуты на 45° (направление $\Gamma-K$ вдоль оси $\langle 100 \rangle$). Затравочные ямки получали с помощью анизотропного травления кремния через окна в маске плазмохимического окисла SiO_2 . Глубокие цилиндрические макропоры формировали фотоэлектрохимическим травлением в условиях подсветки с обратной стороны образца [1]. Травление проводилось в 4%-ном водном растворе HF, содержащем 5% этилового спирта, при 25°C

в режиме, обеспечивающем постоянный диаметр пор по глубине. Начальная плотность тока составляла $j_0 = 6 \text{ mA/cm}^2$. Анодированные образцы имели относительно низкую пористость $p \approx 13\%$ и достаточно высокую механическую прочность. Перед проведением анизотропного травления в щелочных растворах получали макропористые мембраны. Для этого на одних образцах подложку удаляли путем растворения в 30%-ном водном растворе КОН при 70°C (при этом стенки пористого кремния предварительно защищались слоем термического окисла), на других — с помощью механической шлифовки и полировки. Толщина мембран составляла $340 \mu\text{m}$.

Макропористые мембраны, полученные на образцах с различной ориентацией рисунка относительно края образца, обрабатывали в двух разных анизотропных травителях. Для образцов с ориентацией рисунка 0° был использован 40%-ный водный раствор КОН, а для образцов с ориентацией 45° — 12%-ный водный раствор КОН с добавлением изопропилового спирта в соотношении 2:3 по объему. Все процессы проводились при комнатной температуре в течение 50 и 95 min соответственно. Электронно-микроскопическое изображение (SEM) полученных зигзагообразных структур показано на рис. 3. На рис. 3, *a* приведено изображение обратной стороны зигзаг-структуры, полученной при ориентации направления Г–К рисунка затравок параллельно краю образца, а на рис. 3, *b* — при ориентации под углом 45° . SEM-изображения скола на рис. 3, *c* демонстрируют образование высокоаспектной структуры на которой при большем увеличении (рис. 3, *d*) можно видеть внешние и внутренние ребра (светлые и темные вертикальные линии), а также боковые стенки гофры. Полученные структуры имеют стенки толщиной около $1 \mu\text{m}$.

Для некоторых прикладных задач, использующих высокоаспектные структуры, важным параметром является толщина кремниевых стенок. Так, например, макропористый кремний является перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов [11–15], однако для его практического применения требуется оптимизация структуры. Стойкость кремния к циклическим процессам интеркаляции / деинтеркаляции лития зависит от толщины кремния [16]. Более тонкие слои лучше выдерживают механические напряжения, возникающие за счет увеличения объема в процессе внедрения лития. Для исследования и разработки пористых кремниевых анодов требуется хорошо контролируемое значение толщины стенок. Из приведенных 2 вариантов

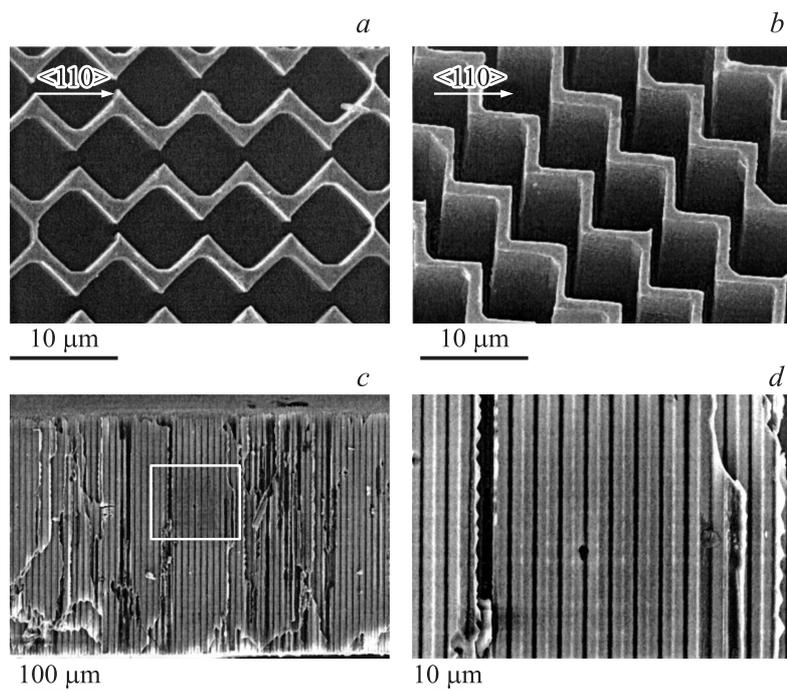


Рис. 3. Микрофотографии зигзагообразных структур, полученных в результате анизотропной обработки макропористого кремния: *a* — вид с обратной стороны, *b* — вид с обратной стороны под углом 20° , *c, d* — поперечное сечение, *a* — затравки и соответственно ряды пор ориентированы под углом 0° относительно кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$ ($\Gamma-K \parallel \langle 110 \rangle$), *b* — под углом 45° ($\Gamma-K \parallel \langle 100 \rangle$), *c* — скол структуры 3, *a* вдоль зигзагообразных стенок; *d* — увеличенное изображение участка, выделенного на *c* прямоугольником.

структуры с монодисперсными стенками (рис. 2, *c, e*) 2-й вариант с гофрированными стенками предпочтителен по 3 причинам. Во-первых, сохраняется связность структуры еще в одном из направлений, т. е. ток может протекать по Si не только в вертикальном, но и в горизонтальном направлении вдоль гофрированных полосок. Это улучшает электропроводность структуры по сравнению с изолированными стенками в виде отдельно стоящих столбиков (рис. 2, *c*). Во-вторых, в такой configura-

ции монодисперсные стенки образуются при более низкой пористости. Последнее обстоятельство не только увеличивает механическую прочность исходного анода, но и обеспечивает более высокое содержание кремния на единицу плоской поверхности анода Q_S , определяющую электрическую емкость заряда и разряда. Оценки показывают, что при достижении теоретической для кремния емкости $Q = 3200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ анод из зигзагообразного кремния пористостью 57.5% и толщиной $200 \mu\text{m}$ будет характеризоваться $Q_S = 63 \text{ mA} \cdot \text{h/m}^2$. И в-третьих, можно ожидать, что зигзаг-структура обеспечит амортизацию напряжений, возникающих при увеличении объема при интеркаляции лития. Зигзагообразные структуры могут также представлять интерес как двумерные фотонные кристаллы с необычной формой и ориентацией пустот в диэлектрической решетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-0031 и гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-3008.2012.2.

Список литературы

- [1] *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [2] *Foll H., Christophersen M., Carstensen J., Haase G.* // Mat. Sci. Eng. 2002. V. R 39. P. 93–141.
- [3] *Barillaro G., Bruschi P., Diligenti A., Nannini A.* // Phys. Stat. Sol. C. 2005. V. 2 (9). P. 3198–3202.
- [4] *Astrova E.V., Fedulova G.V.* // J. Micromech. Microeng. 2009. V. 19. P. 095 009 (11 p.).
- [5] *Geppert T., Schweizer S.L., Gosele U., Wehrspohn R.B.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 84. P. 237–242.
- [6] *Langner A., Muller F., Gösele U.* // Molecular- and Nano-Tubes. Chap. 13. Halle: Springer Science+Business Media, LLC, 2011.
- [7] *Matthias S., Muller F., Gosele U.* // J. Appl.Phys. 2005. V. 98. P. 023 524 (4-pp).
- [8] *Lehmann V.* // Phys. Stat. Sol. A. 2007. V. 204 (5). P. 1318–1320.
- [9] *Elwenspoek M., Jansen H.V.* Silicon micromachining. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [10] *Zubel I., Kramkowska M.* // Sensors Actuators. A. 2002. V. 101. P. 255–261.
- [11] *Foll H., Hartz H., Ossei-Wusu E.K., Carstensen J., Riemenschneider O.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2010. V. 4 (1). P. 4.

- [12] *Leisner M., Cojocaru A., Ossei-Wusu E., Carstensen J., Foll H.* // *Nanoscale Res. Lett. NANO EXPRESS*. 2010. V. 5. P. 1502.
- [13] *Ossei-Wusu E.K., Cojocaru A., Hartz H., Carstensen J., Foll H.* // *Phys. Stat. Sol. A*. 2011. V. 208 (6). P. 1417–1421.
- [14] *Foll H., Carstensen J., Ossei-Wusu E., Cojocaru A., Quiroga-Ganza'lez E., Neumann G.* // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. A580–A584.
- [15] *Астрова Е.В., Федулова Г.В., Смирнова И.А., Ременюк А.Д., Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37 (15). С. 87–93.
- [16] *Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J.* // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 1003–1039.