

## МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕНДРИТОВ СЕРЕБРА

Гревцов Н.Л.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Бондаренко В.П. – канд. техн. наук, доцент

Исследован процесс химического травления кремниевых пластин, стимулированного дендритами серебра. Нанонити, полученные данным методом на подложках n-типа, обладают меньшим аспектным соотношением по сравнению с их аналогами p-типа, что приписывается меньшей концентрации свободных дырок. Увеличение длины нитей путем повышения продолжительности осаждения объясняется окислением и переосаждением серебра с металлических дендритов большой площади.

Металл-стимулированное химическое травление может быть использовано для формирования в приповерхностной области кремниевых пластин систем пор и/или кремниевых нитей диаметром от единиц нанометров до 1 мкм. Данный процесс осуществляется в две стадии, на первой из которых производится осаждение на кремниевую пластину частиц благородного металла. На второй стадии производится обработка полученной структуры в растворе, содержащем фтористоводородную кислоту и окислитель. При этом за счет каталитической активности металла в реакции восстановления окислителя, приводящей к локальному окислению пластины, области кремния, расположенные непосредственно под осажденными частицами металла, растворяются в HF намного быстрее, чем области без металлического покрытия. Различие в скоростях травления приводит к формированию в обрабатываемой подложке пористой структуры, на морфологию которой оказывают существенное влияние многочисленные параметры процесса [1].

Основной проблемой создания упорядоченных массивов кремниевых нанонитей с требуемыми структурными и оптическими параметрами является плохая воспроизводимость существующих в настоящее время методик, не включающих фотолитографию и иные дорогостоящие методы упорядочения металлической маски. С целью внесения вклада в ее решение в составе настоящей работы произведено установление влияния типа легирования обрабатываемой кремниевой пластины, а также толщины сформированного на первой стадии слоя дендритов серебра на структуру формируемых нанонитей.

В качестве подложек для формирования массивов кремниевых нанонитей использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости, легированные фосфором, с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 20 Ом·см, или КЭФ 20, а также пластины дырочного типа проводимости, легированные бором, с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом·см, или КДБ 12.

Для *осаждения серебра* использовался 10 мМ водный раствор  $\text{AgNO}_3$ , содержащий HF и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Осаждение серебра производилось в течение 0.5–10 минут. В 34 мл применяемого раствора содержится 0.34 мл  $\text{AgNO}_3$  (1 М), 4 мл HF (45%), 2 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 27.66 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . В состав раствора, применяемого для *травления* подложки, входят HF и пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , выступающий в качестве окислителя. Травление образцов производилось в течение 60 минут. В 30 мл применяемого раствора содержится 5.82 мл HF (45%), 0.475 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) и 23.525 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из РЭМ изображений полученных структур (рисунок 1), варьирование продолжительности осаждения позволяет с достаточной точностью контролировать аспектное соотношение формируемых нанонитей.

На структурах, полученных при длительном осаждении серебра (более 3 минут), ярко выражен рост слоя металлических дендритов большой толщины, не принимающих непосредственного участия в процессе травления. Их присутствие значительно затрудняет получение РЭМ изображений поверхности образцов, однако приводит к существенному повышению длины формируемых на стадии травления нанонитей. Предположительно, это обусловлено следующими факторами:

1. Существенный объем металлических дендритов, погруженный на стадии травления в раствор с содержанием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , окисляется с образованием большого числа ионов  $\text{Ag}^+$ , которые впоследствии восстанавливаются до Ag и переосаждаются [2]. Переосаждение может происходить как на кремнии, так и на других частицах серебра, в том числе на глубине пор [3].

2. Диффузия генерируемых при переосаждении дырок в приповерхностные частицы металла, принимающие непосредственное участие в травлении, приводит к повышенной скорости окисления кремния [4].

3. Значительная масса дендритов означает более плотное прилегание нижележащих частиц серебра к поверхности подложки. Данный фактор может повышать скорость диффузии дырок из этих частиц в кремний, ускоряя окисление подложки.

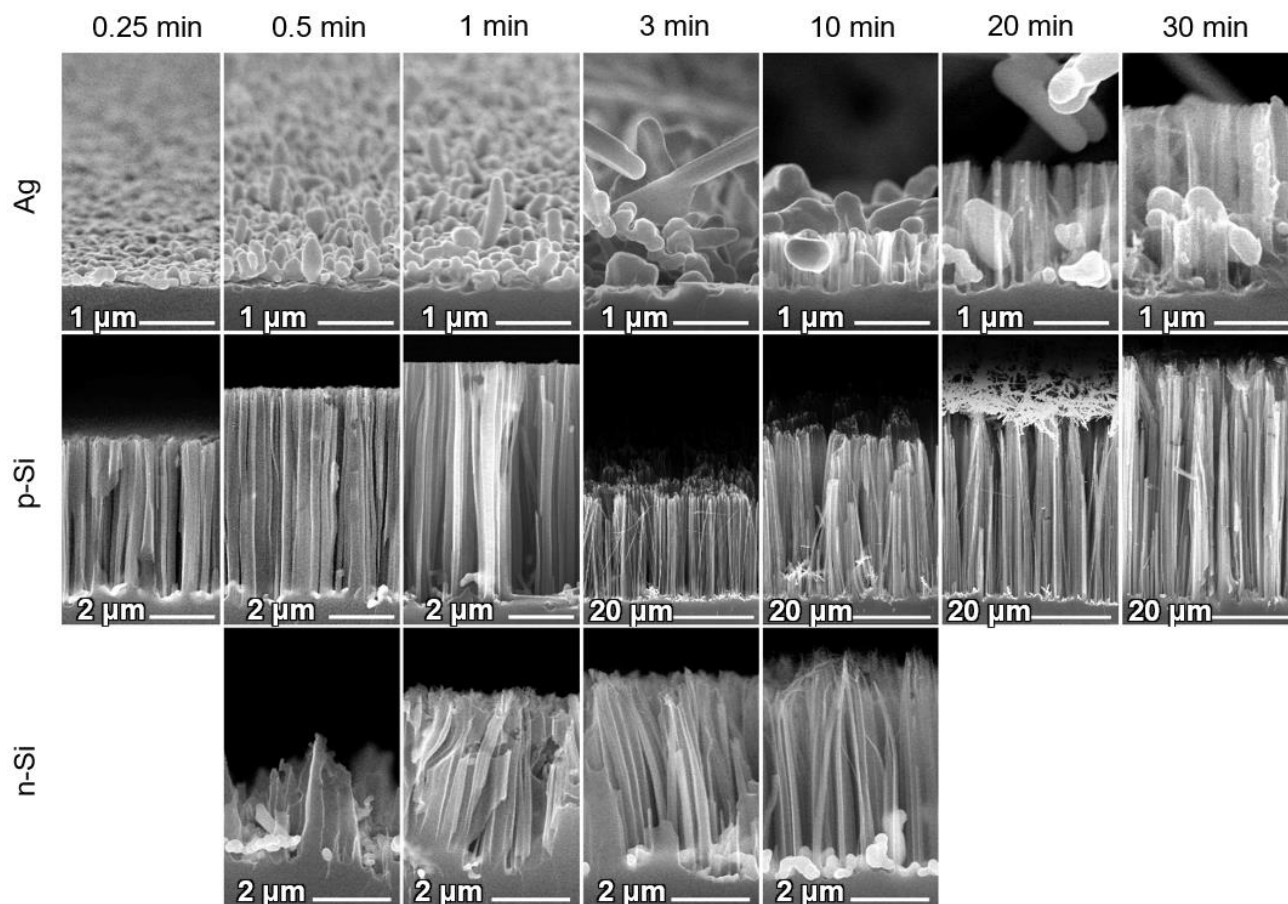


Рисунок 1 – РЭМ изображения боковых сколов образцов с осажденным слоем серебра (сверху) и соответствующих им структур (снизу), полученных металл-стимулированным химическим травлением пластин р- и n-типов при различных продолжительностях стадии осаждения серебра

Стоит отметить нелинейный характер зависимости длины формируемых нанонитей от продолжительности осаждения. Рост толщины слоя дендритов означает все большее затруднение доступа  $H_2O_2$  и  $HF$  к поверхности кремния и глубине пор по мере увеличения времени осаждения, в том числе – за счет уменьшения ширины промежутка между кремнием и металлом, в котором происходит транспорт реагентов и продуктов реакции.

Сравнение динамики роста длины нанонитей с повышением времени осаждения для подложек различного типа проводимости показывает, что структуры, формируемые на кремниевых пластинах n-типа, обладают несколько большим диаметром и значительно меньшей (и менее равномерной в разных точках) длиной. Это особенно ярко выражается при большой продолжительности осаждения, где имеется различие в длине нанонитей почти на один порядок. При этом рост дендритов серебра происходит всё с той же скоростью, существенно замедляя процесс травления на его поздних этапах.

Разница в скорости травления может объясняться меньшей концентрацией свободных дырок, требуемых для процесса окисления кремниевой подложки.

**Список использованных источников:**

1. Huang, Z. *Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review* / Z. Huang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 23, iss. 2. – P. 285–308.
2. Huang, Z. *Silicon Nanowires with Mesopores: Fabrication and Optical Properties* / Z. Huang, J. Liu // *JSM Nanotechnology & Nanomedicine*. – 2015. – Vol. 3, iss. 1. – P. 1035.
3. Wee, Q. *Optimized Silicon Nanostructures Formed by One-Step Metal-Assisted Chemical Etching of Si (111) Wafers for GaN Deposition* / Q. Wee, J. Ho, S. Chua // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2014. – Vol. 3, iss. 6. – P. 192–197.
4. Vinzons, L. *Unraveling the Morphological Evolution and Etching Kinetics of Porous Silicon Nanowires During Metal-Assisted Chemical Etching* / L. Vinzons [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12, iss. 385.