

# 硅基氧化铝纳米有序孔列阵制备\*

吴俊辉 邹建平 朱 青 鲍希茂

(南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 本文报道用自组织法在硅片上制备纳米多孔氧化铝列阵的技术。在 P 型 100 晶向, 电阻率为  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  的清洁硅片上, 用电子束蒸发一层 400nm 厚的 99.99% 高纯铝膜, 然后将其作为阳极, 浸入 15wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 在直流恒压 40V、恒温 0 条件下进行电化学氧化处理。处理结束后, 分别用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对样品实施了平面形貌和横断面形貌观察, 结果表明, 在硅片上形成了一层厚约 700nm, 孔间距 50nm, 孔径 17nm, 局域呈六度对称的氧化铝纳米有序孔列阵。这种纳米多孔列阵可用作制备硅基纳米材料的模板。

**PACC:** 8245, 6480, 6114

## 1 引言

量子点、量子线等纳米结构材料具有许多新颖独特的物理性质, 使其在纳米电子学、光电子学和光、电、磁功能器件方面有着巨大的应用前景, 因而受到人们越来越多的关注。制备纳米结构的技术主要还是沿用传统的刻蚀技术, 如电子束刻蚀<sup>[1]</sup>、离子束刻蚀、X 射线刻蚀、电子全息成像刻蚀、激光干涉刻蚀等方法。一般刻蚀法的精度可达到深亚微米, 为使尺度进一步减小, 往往还须借助氧化、腐蚀等辅助办法, 工艺较复杂。其中, 电子束刻蚀是较为普遍的一种。但是此方法设备昂贵, 生产率低, 并且刻蚀过程中还会引入许多辐照缺陷, 从而其应用范围也受到限制。于是人们将注意力转向既简易廉价又精细的自组织技术, 即利用有些特殊材料在一定条件下的自组织特性, 获取所需要的纳米结构。例如: 在硅基底上自组织生长 GeSi 合金有序量子点<sup>[2]</sup>, 在 GaAs 衬底上自组织生长 InAs 量子点<sup>[3, 4]</sup>, 自组织胶体微粒<sup>[5]</sup>等等。自组织法制备纳米结构中一个引人瞩目的发展趋势是用自组织法制模板, 有了模板就可以利用一般的物理或化学方法获得纳米结构<sup>[6]</sup>。

近几年来, 国际上有不少科研组开始试图利用多孔型氧化铝的自组织微结构, 制备低维光学<sup>[7]</sup>、电学<sup>[8]</sup>、磁学材料和器件<sup>[9]</sup>。事实上, 有关阳极氧化铝的研究, 已经相当深入。并且氧化膜已被广泛地应用到防腐、耐磨、装饰、超过滤、电子器件等实践中。1953 年, Keller 等

\* 该工作得到国家自然科学基金和国家攀登计划的支持

吴俊辉 男, 1972 年出生, 博士, 从事专业: 半导体

邹建平 男, 1975 年出生, 硕士, 从事专业: 半导体

鲍希茂 男, 1934 年出生, 教授, 从事专业: 半导体

1998-08-08 收到, 1998-12-26 定稿

人<sup>[10]</sup>最先提出一种几何结构模型描述多孔型氧化铝的结构。他们认为多孔型氧化铝包含两层,即与铝基相邻的阻挡层和外表面的多孔层。阻挡层一般是非晶结构,其厚度对于恒压腐蚀条件,满足  $1.4\text{nm}/V$  的线性关系。多孔层一般被表征为六度对称分布的竖直孔阵列,孔垂直于衬底表面。孔径的大小主要决定于电解液的 pH 值以及电解时的温度和电解时间。实验表明,选择如下浓度的电解液—— $15\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $4\text{wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $2\text{wt}\% \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , 可以分别得到 12、33、17nm 左右孔径的纳米孔阵列。

但是,当今国际上探索多孔氧化铝在低维结构领域的应用,主要集中在单晶铝基上实现自组织过程,然后把制备的氧化铝多孔膜从单晶铝衬底上剥离下来,开展各种应用研究。本文的目的是将这套技术移植到硅基上。如果在硅基上形成氧化铝多孔膜,就可以利用各种物理化学方法制备硅基纳米多孔复合材料,或将氧化铝多孔膜作为模板,在硅基上制备量子点阵列。这对纳米电子学、光电子学将有重大意义。本文中报道的主要实验结果就是利用阳极氧化法在硅基上形成氧化铝纳米微结构及其自组织特性,以及在硅基上形成一定有序度的多孔阵列。

## 2 实验

在 P 型 100 晶向,电阻率  $0.5\Omega \cdot \text{cm}$  的清洁硅片上,用电子束蒸发一层 99.99% 高纯铝膜,膜厚约 400nm 左右。蒸发条件如下:电子枪电流为 0.5A,电子枪电压为 10kV,真空度  $2.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ,生长速率  $1.5\text{nm}/\text{s}$ 。所得到的铝膜由于具有良好的表面性质,故不需要再经过象阳极氧化单晶铝片时所必须的脱脂、机械抛光和电化学抛光等预处理程序,就可直接用来阳极氧化。实验中选择具有中等溶解能力的  $15\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4$  作为电解液,以 Pt 片作阴极。为了保证硅衬底在通电腐蚀铝膜的过程中不被同时氧化,电解槽设计成只使样片镀有铝膜的正面与电解液接触。腐蚀电压由直流稳压稳流源提供,电压被恒定在 40V。另外,为了减轻腐蚀过程中焦耳热对自组织过程的扰动,电解液的温度通过恒温装置被恒定在  $0^\circ\text{C}$ 。腐蚀结束后,样品用去离子水反复淋洗,以便清除掉吸附在膜表面和内部的电解液,从而增强膜的化学稳定性,然后在  $\text{N}_2$  气中吹干。样品的平面形貌观察在 JEM-200CX 型透射电子显微镜上进行,横断面形貌在 JSM-6300 型扫描电子显微镜上完成。

## 3 实验结果与讨论

在单晶铝上制备的多孔氧化铝膜往往需要剥离衬底后被独立应用,所以膜比较厚,一般在数  $\mu\text{m}$  或数百  $\mu\text{m}$  量级。对多孔氧化铝形貌观察和微结构分析,国际上多采用高分辨 SEM、复型 TEM 或 AFM 等。如果将这种多孔膜移植到硅基上,应当考虑与硅平面技术匹配,其厚度不可太厚,我们选择在  $1\mu\text{m}$  以下。正是由于膜的厚度较薄,孔又是垂直于样品表面,这样就为直接 TEM 观察提供了方便。将多孔膜剥离,使电子束垂直照射多孔膜表面,孔透光,形成明亮光点。较厚的膜壁电子束不能透过,将是暗区,这样就形成了反差很强的 TEM 图像。这种方法是针对这种特殊情况提出的,样品无需减薄,简便易行,可以精确地观察孔及其阵列的形状和分布。但是若想进一步观察材料内部的微结构,还必须将样品减薄。图 1 是氧化铝膜的 TEM 照片,图中呈白色的亮区对应于电子束透过的地方,表示孔,相反,黑暗区域对应于电子束不能透过的孔壁所在处。从图中可以看出,孔的排列有一定的有序度,呈六角对称排列,有些区域存在偏差可能与孔在自排列过程中受到的干扰有关。Musuda

等人<sup>[11]</sup>在阳极氧化处理单晶铝时,曾通过降低温度、延长时间的方法,腐蚀时间可长达160h,来改善孔的自排列有序度。另外,他们还采用二步氧化法<sup>[11,12]</sup>改善孔的有序度。即先在单晶铝基上氧化出一层多孔层和阻挡层的复合氧化铝膜,然后在6wt%  $H_3PO_4$ 和1.8wt%  $H_2CrO_4$ 的混合溶液中将这层膜溶解掉,从而在铝基上得到一层类似经模板压制的有序小坑<sup>[13]</sup>,接着再进行第二次阳极氧化。二步氧化法是基于以下的观点提出的,即孔的有序度与孔的深度成正比,孔越深,孔的有序度越高<sup>[14]</sup>。本实验中膜厚很薄,要得到高有序度,还需要从工艺上加以控制。

从图1中还可以看出,孔的基本形状呈圆形,没有观察到文献[10]中所描述的六角星形。孔径尺寸在纳米范围内,约17nm,与Kohei Uosaki<sup>[15]</sup>在单晶铝基上实验所得到的结果一致。孔径尺寸分布比较均匀。根据孔径尺寸和多孔层的厚度可计算出孔的纵横比等于14。图中所示的每一个孔对应于一个“晶胞”(Cell),孔位于“晶胞”的中心,因此“晶胞”尺寸即孔间距大小从图1中可以测量出等于50nm。通过在TEM照片中计算一定面积内的孔的个数,可得到孔的平均分布密度为 $3.5 \times 10^{10}/cm^2$ 。

图2是氧化铝膜横断面的SEM照片,从图中可以清晰地分辨出样品的横断面存在三层结构,从外向里依此为多孔层、阻挡层和硅衬底层。多孔层由一系列相互平行的柱状孔所构成,孔列的方向垂直于衬底。由于在制备样品膜截面时出现损伤,使图中有些孔出现中断的痕迹,如箭头所示。并且样品截面并非一定严格取向的平面,因此孔间距存在某些差异。根据图中所示标尺,可以估算出氧化铝膜层的厚度(包括多孔层和阻挡层)约700nm,孔间距约50~100nm。如果将最小孔间距数值视为“晶胞”的尺寸大小,则其与从透射电子显微镜观测的结果相一致。

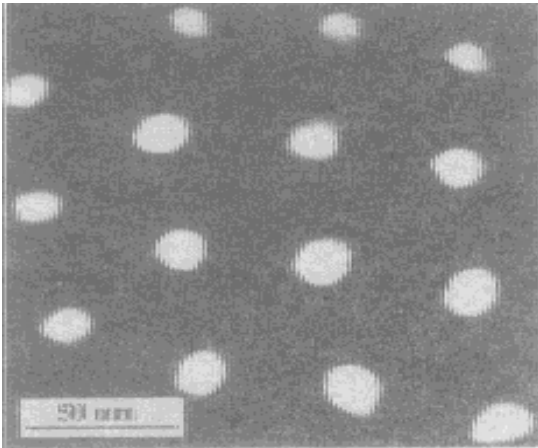


图1 多孔氧化铝平面TEM照片

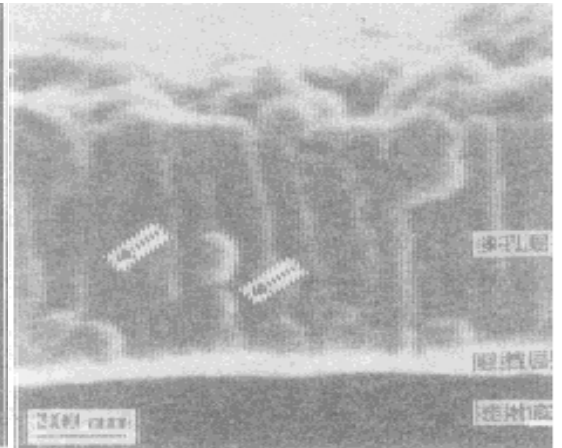


图2 硅基多孔氧化铝SEM横断面照片

图中箭头所指为中断的孔

另外,我们还进行了其它一系列实验,结果表明实验的重复性很好,并且有序孔阵列的孔径和孔间距可以通过改变实验中的电参数进行调节。

将多孔氧化铝的自组织生长移植到硅基上来,也为人们关心的生长机理问题提供了新的认识,即阳极氧化铝多孔的有序性是怎样形成的,是阳极氧化中的自组织所决定,还是由基底单晶铝的有序性决定。本实验中的铝膜是在室温下由电子束蒸发形成,是无序结构,而

阳极氧化后获得的氧化铝孔不但保持了一定的有序度, 而且其有序度不低于单晶铝衬底上生长微米厚度的薄氧化铝膜<sup>[16]</sup>。这表明阳极氧化多孔氧化铝孔排列的有序度是由阳极氧化过程中的自组织作用所决定, 不是由单晶铝控制

#### 4 结论

我们已成功地将阳极氧化多孔铝膜移植到硅基上。选择具有中等溶解能力的硫酸溶液作为电解液, 在恒定电压和环境温度下阳极氧化电子束蒸发在硅基上的铝膜, 形成了有一定有序度的氧化铝纳米孔阵列。由于电子束蒸发的铝膜是无序的, 所以氧化铝膜孔的有序性是由阳极氧化过程中的自组织所决定。这种自组织纳米微结构是在硅基上实现的, 可以作为模板使用, 所以在未来的纳米电子学或纳米光电子学中有望发挥重要作用。

致谢 感谢中华、李勇、贾海涛在样品制备方面的大力帮助。感谢茅永强在 SEM 测试, 赵小红在 TEM 测试方面给予的合作。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] W. Chen and H. Ahmed, *Appl Phys Lett* , 1993, **63**: 1116
- [ 2 ] Feng Liu, M. G. Lagaug, *Surface Science*, 1997, **386**: 169
- [ 3 ] J. Y. Marzin *et al* , *Phys. Rev. Lett* , 1994, **73**: 716
- [ 4 ] 杨小平, 等, *半导体学报*, 1996, **17**: 869
- [ 5 ] H. W. Deckman and J. H. Dunsuir, *Appl Phys Lett* , 1982, **41**: 377.
- [ 6 ] Chiseki Haginoya *et al* , *Appl Phys Lett* , 1997, **71**: 2934
- [ 7 ] Mitsunobu Miyagi *et al* , *Applied Optics*, 1987, **26**: 970
- [ 8 ] C. A. Huber *et al* , *Science*, 1994, **263**: 800
- [ 9 ] M. Shiraki *et al* , *IEEE Trans Mag* , 1985, **MAG-21**: 1465.
- [ 10 ] Keller F. *et al* , *J. Electrochem. Soc* , 1953, **100**: 411.
- [ 11 ] Hideki Masuda and Kenji Fukuda, *Science*, 1995, **268**: 1466
- [ 12 ] Hideki Masuda *et al* , *Jpn. J. Appl Phys* , 1992, **51**: L1775.
- [ 13 ] Hideki Masuda *et al* , *Appl Phys Lett* , 1997, **71**: 2770
- [ 14 ] Hideki Masuda and Fumio Hasegawa, *J. Electrochem. Soc* , 1997, **144**: L127.
- [ 15 ] Kohei Uosaki *et al* , *Anal Chem.* , 1990, **62**: 652
- [ 16 ] R. C. Furneaux *et al* , *Nature*, 1989, **337**: 147.

## Fabrication of Ordered Nanopore Arrays of Alumina on Silicon Substrate

Wu Junhui, Zou Jianping, Zhu Qing, Bao Xiaojiao

*(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics,  
Nanjing University, Nanjing 210093)*

Received 8 August 1998, revised manuscript received 26 December 1998

**Abstract** 400nm thick aluminum films were deposited onto p-type,  $0.5\Omega \cdot \text{cm}$ , 100 oriented silicon wafer using electron beam evaporation. Subsequently, the wafer was immersed in 15wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  performing anodization. The anodizing condition was as follows. The voltage was set up at constant DC 40V. The temperature of the electrolyte was maintained at  $0^\circ\text{C}$ . After the anodization, the obtained samples were investigated by means of transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The observation results indicate that a layer of nanopore arrays of alumina has been fabricated on the silicon substrate. The layer thickness is about 700nm. The pore diameter with round feature is 17nm and the interval size between the two adjacent pores is 50nm. In addition to these, the pores are locally distributed in six-fold symmetry.

**PACC:** 8245, 6480, 6114