

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 62-405.8:621.039.341.22
DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-59-63

В. В. БОЛОТОВ
К. Е. ИВЛЕВ
Е. В. КНЯЗЕВ
И. В. ПОНОМАРЕВА

Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕГРИРОВАННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КАНАЛЬНОГО КРЕМНИЯ

Предложен способ получения структур для интегрированных мембран на основе канального кремния.

В работе рассмотрены особенности формирования сквозных каналов в электронном кремнии в зависимости от состава электролита, концентрации носителей заряда и режимов анодного травления. Показано, что при использованных режимах формируются пористые структуры в форме «бутылочных горлышек». Установлено, что в электролите состава HF: C₃H₇OH для получения пористых слоев толщиной более 100 мкм необходимо прерывать процесс анодного травления, что обусловлено особенностями порообразования. Для электролита состава HF:(CH₃)₂CO продолжительность травления может быть более длительной, что связано с более высокой растворимостью водорода в ацетоне по сравнению с изопропанолом. Средний диаметр пор в данном электролите растет более медленно с глубиной по сравнению с использованием электролита HF:C₃H₇OH. Данный эффект можно объяснить облегчением диффузии в структурах не только водорода, но и ионов фтора.

Ключевые слова: пористый кремний, растровая электронная микроскопия, мембраны.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. В настоящее время существует проблема в создании и применении новых материалов для микросистемной техники. Большое внимание

уделяется поиску и созданию материалов с новыми свойствами и более эффективными электрофизическими и эксплуатационными показателями для

применения их в различных элементах, в частности сенсорах [1], накопителях энергии [2]. Одним из таких материалов является наноструктурированный кремний. Перспективность использования пористого кремния в качестве конструкционного материала при изготовлении микротопливных элементов, пористых электродов, газочувствительных слоев показана многими исследованиями [3–6].

Задача селективного определения компонентов газовых смесей может быть решена посредством применения фильтрационных элементов. Одними из ключевых факторов, влияющих на прохождение газа через фильтрационный элемент, являются размер и морфология пор. Мезопористый кремний, с размером пор по общепринятой классификации менее 50 нм, как правило, имеет структуру с множеством разветвлений пор [7]. Мезопористые мембраны трудно проницаемы для газовых сред, поскольку средняя длина свободного пробега молекул в воздухе при нормальных условиях (~70 нм) больше диаметра пор. Канальный макропористый кремний с порами диаметром более 50 нм более перспективен для применения в качестве газовых фильтров. Фильтрующий эффект может быть достигнут нанесением на стенки макропор материалов, которые селективно катализируют определенные реакции, например, окисление CO до CO₂ [8].

В данной работе представлены результаты по получению структур с интегрированными мембранами на основе канального кремния, сформированного на подложках кремния n-типа. Исследованы структурные параметры каналов в зависимости от режимов анодного травления и состава электролита.

Методика эксперимента. Образцы пористого кремния формировались на пластинах марки КЭФ 0,01 ориентации (100) методом анодного травления в электролитах HF (45 %):C₃H₇OH и HF (45 %):(CH₃)₂CO. Состав электролитов приведен в табл. 1. Перед электрохимической обработкой, пластины кремния кратковременно (20–30 с) очищались от загрязнений в растворе SP-4A состава HNO₃:HF:CH₃COOH 5:3:3, затем промывались водой и выдерживались в HF для удаления естественного окисла и пассивации поверхности атомами водорода. Для увеличения концентрации неосновных носителей-дырок, необходимых для процесса растворения кремния во время электрохимической обработки, образцы освещались сверху лампой накаливания мощностью 100 Вт. После получения об-

разцы промывались ацетоном и сушились в вакууме при остаточном давлении ~4–6 10⁻² мм. рт. ст. при температуре 150 °С в течение 1 часа.

На рис. 1 представлена схема формирования пористой мембраны на основе канального кремния. Полученные интегрированные мембраны представляют собой кремниевые пластины, на которых сформированы участки со сквозными каналами. На первом этапе методом анодного травления кремния в гальваностатическом режиме формируется пористый слой. Затем на втором этапе происходит вскрытие пористого слоя с обратной стороны методом механического утонения на установке Gatan Dimple Grinder 656. Данным методом формируется сферическая лунка с радиусом кривизны $R = 7$ мм. Шлифование ведется, пока не вскрыется пористый слой на дне лунки, диаметр которой составляет ~ 0,3 мм. На третьем этапе происходит удаление верхнего слоя с малой пористостью методом распыления ионами аргона с энергией 5 кэВ. Продолжительность распыления составляла 1,5 часа при плотности ионного пучка $9,6 \cdot 10^{16}$ ион/(с·см²).

Исследование морфологии структур проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610-LV.

Результаты и обсуждение. Режимы анодного травления и структурные параметры полученных пор представлены в табл. 1. По данным растровой электронной микроскопии поры ориентированы нормально к поверхности пластины, что обусловлено кристаллографической ориентацией исходной пластины кремния [9]. Средний диаметр пор вблизи поверхности меньше, чем в глубине, (см. табл. 1, рис. 2 и рис. 3). На рис. 3 представлены средние значения диаметров пор на различных глубинах пористых слоев, измеренные по РЭМ изображениям поперечного сечения образцов, стандартное среднестатистическое отклонение не превышает 10 нм. Увеличение диаметра пор с глубиной связано с уменьшением концентрации ионов электролита вследствие ограничения их диффузии через «бутылочные горлышки» в верхнем слое пористого кремния [7], что должно приводить к возрастанию пористости [10].

В присутствии HF поверхность кремния пассивируется атомами водорода. При подаче на кремниевый электрод положительного относительно электролита смещения на поверхности кремния формируется слой с избыточной концентрацией дырок h⁺, при этом разрываются связи кремния

Таблица 1

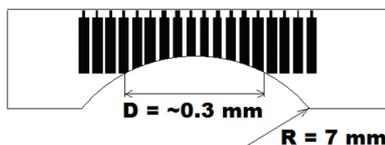
Режимы анодирования и размеры пор

Электролит	Освещение	Плотность тока, мА/см ²	Диаметр пор у поверхности, нм	Диаметр пор в объеме, нм	Максимальное время анодирования, мин
HF:C ₃ H ₇ OH 1:9	Нет	50	34	45	1
HF:C ₃ H ₇ OH 1:3	Нет	120	30	55	1
HF:C ₃ H ₇ OH 1:1	Нет	300	20	30	5
HF:C ₃ H ₇ OH 1:1	Есть	300	40	40	5
HF:(CH ₃) ₂ CO 1:3	Нет	120	40	65	20
HF:(CH ₃) ₂ CO 1:3	Есть	120	50	63	35
HF:(CH ₃) ₂ CO 1:3	Есть	100	31	69	40

1) Получение пористого слоя на пластине n-Si



2) Удаление подложки с обратной стороны механическим утонением



3) Удаление верхнего слоя с малой пористостью методом ионного распыления



Рис. 1. Схема формирования пористой мембраны:
1) получение пористого слоя методом электрохимической обработки пластины кремния; 2) вскрытие пористого слоя с обратной стороны методом механического утонения; 3) удаление верхнего слоя с малой пористостью методом распыления ионами Ar^+

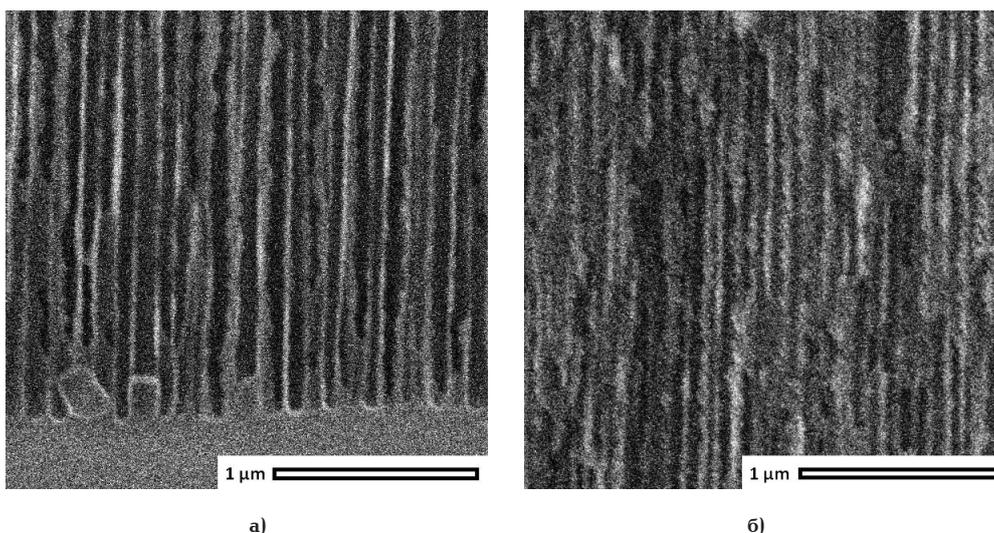
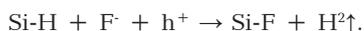


Рис. 2. РЭМ изображения скола образца пористого кремния, полученного в электролите $NF:(CH_3)_2CO$ 1:3, $j=100$ mA/cm^2 , продолжительность 40 минут, толщина пористого слоя 120 μm :
а) граница между пористым кремнием и подложкой, диаметр пор составляет 69 нм;
б) участок пористого слоя на глубине 50 μm , диаметр пор составляет 52 нм

с адсорбированным водородом Si-H, место атомов водорода занимают атомы фтора, а водород накапливается в электролите [11]:



Как видно из рис. 3а, в электролите на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта диаметр пор возрастает и принимает неизменное значение на глубине ~ 2 μm . При длительности электрохимической обработки более 1 минуты в тех же условиях пористый слой разрушался вследствие накопления в нем пузырьков газообразного водорода. Этим процессом обусловлено ограничение времени

анодирования. Максимальное время анодного растворения, указанное в табл. 1, это время, превышение которого приводит к разрушению пористого слоя.

Для получения слоев пористого кремния на пластинах с электронным типом проводимости толщиной более 100 μm с применением электролита на основе изопропилового спирта необходимо прерывать процесс на время, достаточное для растворения водорода в электролите и удаление его из поры. При таком режиме травления формируется многослойная структура, так как при возобновлении процесса анодирования после перерыва диаметр вновь образующихся пор меньше, чем диаметр

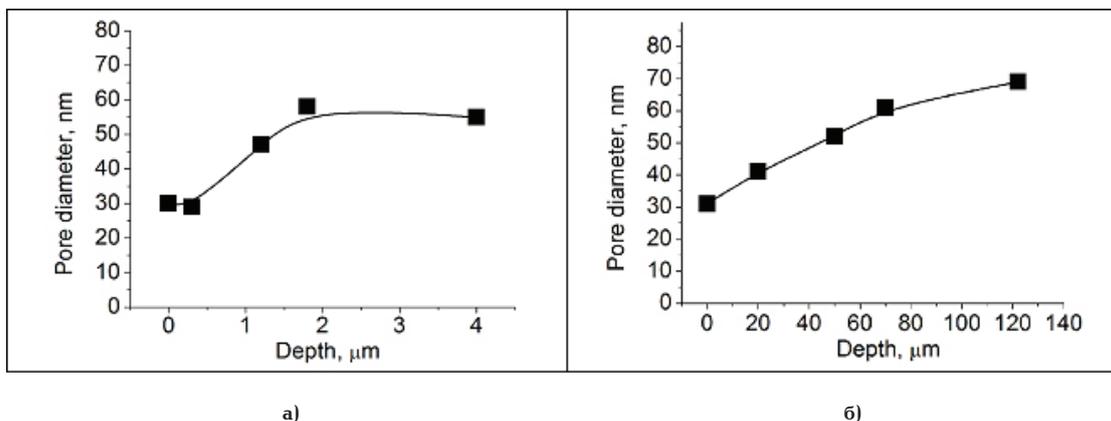


Рис. 3. Диаметр пор на различной глубине пористого слоя, полученного на подложке КЭФ 0,01 (100):
 а) электролит HF:C₃H₇OH 1:3, $j=120$ мА/см², продолжительность 1 минута;
 б) электролит HF:(CH₃)₂CO 1:3, $j=100$ мА/см², продолжительность 40 минут

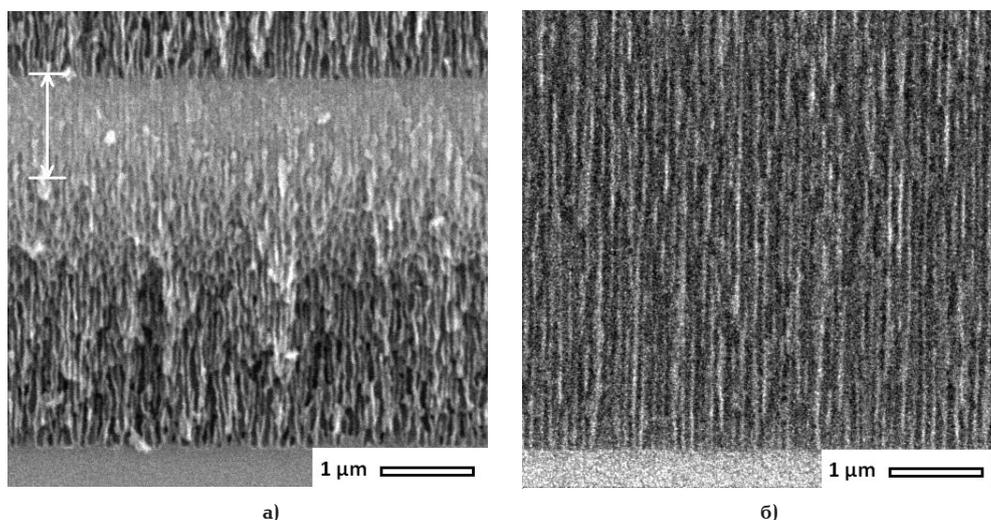


Рис. 4. Скол образцов канального кремния на подложке КЭФ 0,01 (100):
 а) электролит HF:C₃H₇OH 1:3, $j=120$ мА/см², режим травления: 20 периодов по 1 минуте с перерывами в 1 минуту. Стрелками показан участок с низкой пористостью, сформированный в начале очередного периода травления;
 б) электролит HF:(CH₃)₂CO 1:3, $j=100$ мА/см², продолжительность 40 минут

пор, сформированных в конце предыдущего периода. На рис. 4а стрелками указана область с низкой пористостью, сформированная после возобновления процесса электрохимической обработки.

Максимальное время анодного растворения определяется концентрацией и составом электролита, а также плотностью тока. Увеличение плотности тока приводит к возрастанию скорости накопления водорода, что приводит к снижению максимально возможной длительности электрохимической обработки. Верхнее освещение кремниевой пластины во время анодирования приводит к тому, что поры у поверхности имеют больший диаметр, чем без освещения, что позволяет увеличить длительность электрохимической обработки.

В электролите на основе плавиковой кислоты и ацетона продолжительность анодирования может быть более длительной (табл. 1). Это обусловлено тем, что в ацетоне растворимость водорода выше, чем в изопропанол или этаноле. Как видно из рис. 3б, средний диаметр пор растет более медленно с глубиной по сравнению с использовани-

ем электролита HF:C₃H₇OH. Данный эффект можно объяснить облегчением диффузии через поры не только водорода, но и ионов фтора.

Заключение. Разработана лабораторная технология формирования интегрированных мембран на основе пористого кремния толщиной более 100 мкм. Исследованы структурные параметры каналов от режимов анодного травления и состава электролита. Показано, что в электролите на основе HF и изопропанола для получения пористых слоев толщины ~ 100 мкм на подложках сильнолегированного электронного кремния необходимо прерывать процесс анодирования на время, достаточное для растворения водорода в электролите и удаление его из поры. При таком режиме травления формируется многослойная структура, состоящая из чередующихся слоев с порами различного диаметра.

Освещение кремниевой пластины во время анодирования приводит к образованию пор у поверхности с большим диаметром, чем без освещения, что способствует увеличению возможной длительности электрохимической обработки.

В электролите на основе плавиковой кислоты и ацетона длительность процесса анодирования может быть увеличена, что связано с более высокой растворимостью водорода в ацетоне по сравнению с изопропанолом. Средний диаметр пор растет более медленно с глубиной по сравнению с использованием электролита $\text{HF:C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Данный эффект можно объяснить облегчением диффузии через поры не только водорода, но и ионов фтора.

При выполнении работы использовалось оборудование ОмЦКП СО РАН.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Росликову Владиславу Евгеньевичу за полезные дискуссии при обсуждении результатов.

Библиографический список

1. Harraz F. A. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review // *Sensors and Actuators B*. 2014. Vol. 202. P. 897–912. DOI: 10.1016/j.snb.2014.06.048.
2. Oakes L., Westover A., Mares J. [et al.]. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. P. 3022–3030. DOI: 10.1038/srep03020.
3. Астрова Е. В., Нечитайлов А. А., Забродский А. Г. // *Альтернативная энергетика и экология: междунар. науч. журн.* 2007. Т. 2, вып. 46. С. 60–65.
4. Паращенко М. А., Вандышева Н. В., Кириенко В. В., Филиппов Н. С., Романов С. И. Сенсор на основе кремниевого микроканального резистора // *Микроэлектроника*. 2013. Т. 42, № 1. С. 23–33. DOI: 10.7868/S0544126913010043.
5. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Roslikov V. E., Kurdyukova E. A., Stenkin Yu. A., Shelyagin R. V., Knyazev E. V., Kan V. E., Ponomareva I. V. Nanocomposite por-Si/SnOX layers formation for gas microsensors // *Materials Science and Engineering: B*. 2012. Vol. 177. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.09.006.
6. Юзова В. А., Меркушев Ф. Ф., Семенова О. В. Монолитный мембранно-электродный блок на кремнии для микротопливного элемента // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43, вып. 16. С. 79–86. DOI: 10.21883/000000000000.
7. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Materials Science and Engineering: B*. 2000. Vol. B 69-70. P. 11–22. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00286-X.
8. Мамонтов Г. В., Дутов В. В., Соболев В. И., Водянкина О. В. Влияние добавок оксидов переходных металлов на ак-

тивность катализатора Ag/SiO_2 в реакции окисления CO // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54, № 4. С. 513. DOI: 10.7868/S0453881113040138.

9. Christophersen M., Carstensen J., Rönnebeck S. [et al.] Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon // *Journal of the Electrochemical Society*. 2001. Vol. 148 (6). P. E267–E275.

10. Holmstrom R. P., Chi J. Y. Complete dielectric isolation by highly selective and self-stopping formation of oxidized porous silicon // *Applied Physics Letters*. 1983. Vol. 42 (4). P. 386–388.

11. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71 (8). P. R1–R22. DOI: 10.1063/1.350839.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), заведующий лабораторией физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 21134

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

SPIN-код: 5542-5407

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 899698

SPIN-код: 8621-8163

КНЯЗЕВ Егор Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 666119

SPIN-код: 2980-1947

ПОНОМАРЕВА Ирина Витальевна, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 150811

SPIN-код: 9179-7843

Адрес для переписки: ivlev@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Болотов В. В., Ивлев К. Е., Князев Е. В., Пономарева И. В. Формирование и структурные исследования интегрированных мембран на основе канального кремния // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 59–63. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-59-63.

Статья поступила в редакцию 28.03.2018 г.

© В. В. Болотов, К. Е. Ивлев, Е. В. Князев, И. В. Пономарева