

Формирование многослойных структур с интегрированными мембранами на основе пористого кремния

© В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, И.В. Пономарева[¶], В.Е. Росликов

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
644024 Омск, Россия

[¶] E-mail: poni@obisp.oscsbras.ru

Поступила в Редакцию 24 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2019 г.

Принята к публикации 30 декабря 2019 г.

Получены многослойные интегрированные пористые мембраны в монолитном обрамлении, содержащие пористый кремний двух типов: макропористый с диаметрами пор до 10 мкм, каналный с диаметрами каналов от 100 до 300 нм. Предложена лабораторная технология получения двухслойных структур макропористый/каналный кремний с использованием подложек высокоомного n -Si (1 Ом·см). Обсуждается механизм порообразования и его влияние на морфологию пористых слоев для электролитов с использованием муравьиной кислоты и гидроксида аммония.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, электронная микроскопия, многослойные структуры, мембраны.

DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49269.9340

1. Введение

Кремниевые пористые материалы находят широкое применение в современной микроэлектронике, обладая чрезвычайно развитой поверхностью и возможностью встраивания в отработанную кремниевую технологию производства микроэлектронных компонентов [1–3].

Характеристики развитой поверхности пористого кремния могут варьироваться при электрохимических обработках в широких пределах. Размер пор, пористость, геометрия каналов — три параметра, контролируемые условиями анодирования, легированием подложки и составом электролита [4].

Применение пористых кремниевых мембран в газовых сенсорах на основе гибридных и композитных материалов повышает избирательность чувствительных элементов [5,6]. Использование кремниевых мембран со сквозными каналами открывает широкие перспективы их практического применения в качестве микро- и наночипов [2,7,8].

Весьма перспективной является задача получения многоуровневых структур со слоями различной морфологии, т.е. с разными размерами пор, пористостью, геометрией каналов, полученных на одной подложке.

Однако получение пористого кремния с существенно различающимися размерами пор на одной подложке имеет ряд ограничений. На подложках сильнолегированного n^+ -Si (0.01 Ом·см) можно формировать структуры с диаметрами сквозных каналов до 100 нм с использованием перекиси водорода как окислителя в составе фторсодержащих растворов [9,10]. В работе [11] авторы применили электролит, содержащий плавиковую кислоту и ТМАН (тетраметилловый гидроксид аммония, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$), и электрохимическим травлением получили на n^+ -Si (0.02–0.06 Ом·см) поры диаметром ~ 600 нм. Однако ТМАН является чрезвычайно

токсичным. Получение макропор размером > 1 мкм на n^+ -Si не описано. Таким образом, на n^+ -Si невозможно получить многослойные пористые структуры с диаметрами > 1 мкм.

Для получения многослойных структур с интегрированными мембранами, включающих слои макропористого кремния с поперечными размерами пор > 1 мкм и слои от 100 нм, в едином технологическом процессе необходимо использование высокоомного кремния [12,13]. Слои макропористого кремния с диаметрами пор от 800 нм служат структурой с развитой поверхностью для чувствительного материала наноструктурированного окисла металла [5,14–18].

С целью создания многослойных сенсорных структур была разработана лабораторная технология получения двухслойных структур макропористый/каналный кремний с использованием подложек n -Si с более высоким удельным сопротивлением (1 Ом·см) с целью формирования верхнего слоя с диаметром пор > 1 мкм для дальнейшего высаживания чувствительного элемента. В качестве фильтрующего слоя создавался слой канального кремния с размером каналов 100–300 нм.

2. Получение монолитных интегрированных структур со слоями канального кремния

Структуры со сквозными каналами формировались на пластинах кремния толщиной 380 мкм, легированных фосфором с удельным сопротивлением 1 Ом·см с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Канальный кремний был получен анодным травлением в двухкамерной электрохимической ячейке [19] в электролите состава $\text{HF}(42\%):\text{HCOOH}:(\text{CH}_3)_2\text{CO} = 1:1:1$.

Ацетон добавлялся в качестве поверхностно-активного вещества. Плотность тока j варьировалась в пределах от 200 до 400 мА/см². Без добавления ацетона ток > 100 мА/см² приводил к отслоению пористого слоя. В камере с тыльной стороны пластины в качестве электролита применялся NH₄OH(5%).

Морфология образцов исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610-LV. Как видно из рис. 1, формируемые структуры имеют вертикальные каналы, от которых исходят боковые поры нормально к первым.

По РЭМ-изображениям изготовленных образцов (рис. 1) измерялись размеры каналов и с помощью программного комплекса ImageJ оценивалась плотность каналов. Полученные структуры имели широкое распределение каналов по размерам (рис. 2). Учитывая, что пористость p определяется как объем каналов, имеющих

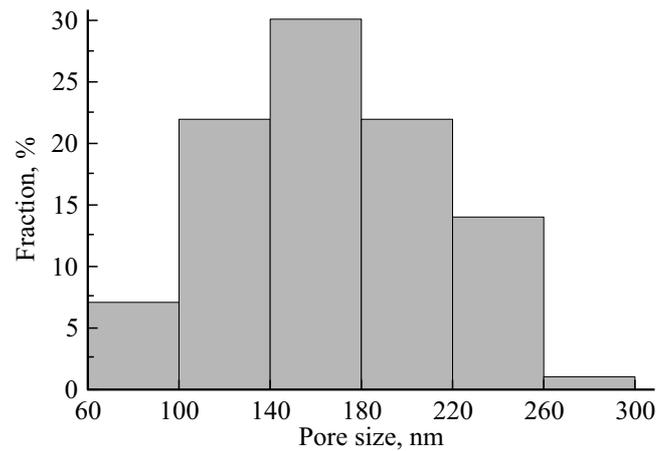


Рис. 2. Распределение каналов по размерам для образца, полученного в электролите HF:HCOOH:(CH₃)₂CO = 1:1:1 при плотности тока 300 мА/см².

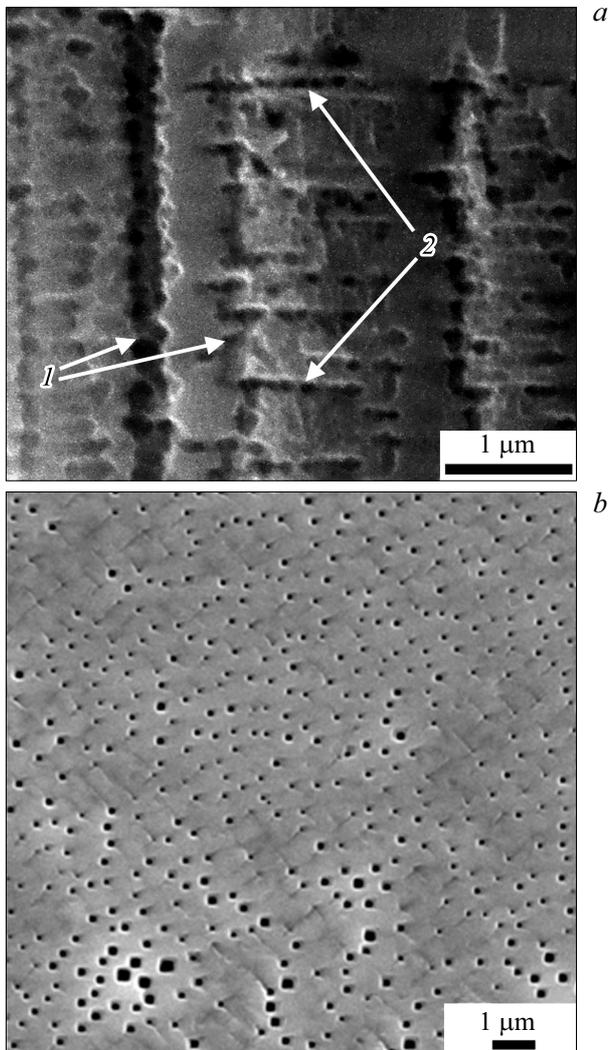


Рис. 1. РЭМ-изображения канального кремния, полученного в электролите HF:HCOOH:(CH₃)₂CO = 1:1:1 при плотности тока 300 мА/см²: *a* — поперечное сечение (*1* — магистральные каналы, *2* — боковая пора); *b* — вид сверху (после ионного распыления поверхности).

почти квадратное сечение (рис. 1, *b*), отнесенный к общему объему канального слоя, а также учитывая распределение каналов по размерам, p вычисляли следующим образом:

$$p = n\overline{D^2} = n(\overline{D}^2 + \sigma^2), \quad (1)$$

где n — плотность каналов, $\overline{D^2}$ — средняя площадь каналов, \overline{D}^2 — квадрат среднего значения поперечного размера каналов, σ — стандартное отклонение поперечного размера каналов.

Режимы получения канального кремния и морфологические параметры, рассчитанные по формуле (1), представлены в табл. 1.

Для формирования мембраны на основе двухслойной структуры макропористый/канальный кремний на кремниевую пластину наносили маску на основе лака ХВ-784, устойчивую к травителю СР-4А и используемым электролитам. Через окна размером 5×5 мм² в маске с помощью СР-4А состава HF:CH₃COOH:HNO₃ = 1:2.5:4 пластина кремния утончалась до толщины 50–100 мкм.

Затем на пластине со вскрытыми окнами формировали верхний макропористый слой. Для анодного травления верхнего слоя использовался электролит состава HF(42%):NH₄OH(30%) = 1:4 и плотности тока 4–10 мА/см². Травление верхнего макропористого слоя проводилось в однокамерной ячейке при освещении от лампы накаливания мощностью 95 Вт, которая размещалась на расстоянии 12 см над пластиной кремния. Компоненты электролита вступают в химическую реакцию с образованием фторида аммония и воды, причем при данном соотношении pH близок к нейтральному. Омический контакт обеспечивался нанесением на тыльную сторону пластины кремния InGa-эвтектики. Примененный нами электролит на основе NH₄F аналогичен по химическим свойствам описанному в работе [11]

Таблица 1. Режимы анодирования и размерные характеристики канального кремния, полученного в двухкамерной ячейке

Электролит	j , мА/см ²	Диаметр каналов, нм	Стандартное отклонение размеров каналов, нм	Плотность каналов, 10 ⁸ см ⁻²	Пористость, %
HF:HCOOH:(CH ₃) ₂ CO 1:1:1	200	195	37	2.2	9
HF:HCOOH:(CH ₃) ₂ CO 1:1:1	300	164	47	3.1	9
HF:HCOOH:(CH ₃) ₂ CO 1:1:1	400	214	122	2.8	17

электролиту на основе плавиковой кислоты и ТМАН, кроме того является нетоксичным.

На следующем этапе пластина с полученным верхним макропористым слоем очищалась от InGa-контакта, промывалась водой и помещалась в двухкамерную ячейку для формирования нижнего канального слоя в электролите HF:HCOOH:(CH₃)₂CO (см. табл. 1). В двухкамерной электрохимической ячейке анодное травление кремния проводилось до тех пор, пока каналы не достигали обратной стороны пластины. Из-за краевого эффекта это происходит не по всей площади, а вблизи края окна в маске, после чего ток начинает протекать преимущественно через сквозные каналы и скорость травления резко падает. При плотности тока 200 мА/см² скорость травления составляет ~ 1.5 мкм/мин. Оставшийся монокристаллический кремний с тыльной стороны удалялся распылением пучком ионов Ag⁺ с энергией 5 кэВ и плотностью пучка $9.6 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Данный метод получения был разработан для увеличения эффективной площади мембран, чего сложно достичь при получении мембран механическим утончением [20]. В работе [20] показан способ получения газопроницаемых мембран на сильнолегированном *n*-Si с характерными параметрами: диаметр пор ~ 90 нм, плотность каналов $(1.0-1.5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, пористость ~ 50%, диаметр окна пористого кремния 0.3–0.4 мм. Данной площади мембраны недостаточно для пористости до 20%, плотности каналов ~ 10^8 см^{-2} , характерных при получении макропористых слоев на высокоомном *n*-Si [21], так как эффективная площадь, оцениваемая как площадь окна, умноженная на пористость, в случае *n*⁺-Si равна $8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. В данной работе эффективная площадь мембран достигает ~ $4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

3. Структурные характеристики многослойных структур с интегрированными мембранами на основе пористого кремния

На рис. 3,4 представлены РЭМ-изображения двухслойной структуры макропористый/канальный кремний. В табл. 2 представлены размеры макропор в зависимости от плотности тока. При продолжительности травления 2 ч и плотности тока 5 мА/см² толщина макропористого слоя составляет ~ 15 мкм. Плотность макропор

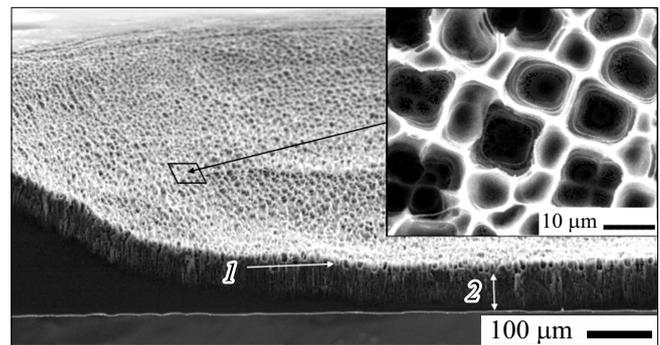


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения мембраны двухслойного пористого кремния: 1 — макропористый слой, 2 — канальный слой. На вставке — вид сверху фрагмента в увеличенном масштабе.

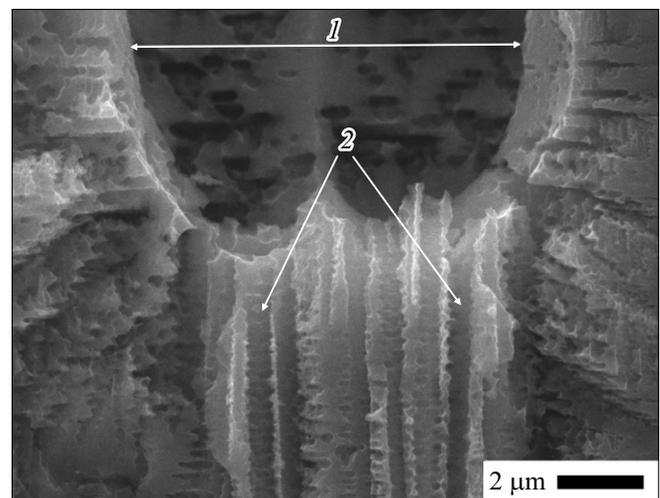


Рис. 4. РЭМ-изображение дна макропоры: 1 — макропора, 2 — каналы.

слабо зависит от плотности тока и составляет величину ~ $1.5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, на одну макропору приходится ~ 100 каналов в нижележащем слое канального кремния.

Размеры каналов в нижележащем слое соответствуют приведенным в табл. 1. От каналов исходят боковые поры, ориентированные нормально по отношению к

Таблица 2. Поперечные размеры макропор в верхнем слое в зависимости от плотности тока

j , мА/см ²	Диаметр макропор, мкм
4	6,9
5,6	8,6
10	9,9

Таблица 3. Средние величины толщины стенок между каналами в зависимости от плотности тока для электролита HF:HCOOH:(CH₃)₂CO = 1:1:1

j , мА/см ²	Толщина стенок, нм
200	480
300	400
400	390

первым так же, как и в случае однослойных канальных образцов. Длина боковых пор определяется расстоянием между каналами и не превышает половину этого расстояния. Средние величины толщины стенок между каналами приведены в табл. 3. Диаметр боковых пор лежит в пределах от 70 до 160 нм.

Носители заряда дырки необходимы для электрохимического растворения кремния. В пластинах кремния с электронным типом проводимости дырки являются неосновными носителями заряда. Вследствие сорбции на поверхности кремния ионов водорода, которые захватывают электрон из валентной зоны [1,22], в приповерхностной области повышается концентрация дырок:



где H_{ad}^+ — ион водорода, адсорбированный из электролита на поверхности кремния, h^+ — дырка, H_{ad} — адсорбированный на поверхности кремния атом водорода в нейтральном состоянии. Это объясняет, почему в присутствии окислителей возможно электрохимически растворять электронный кремний без освещения. Электролит на основе фторида аммония имеет нейтральный показатель pH, поэтому для обеспечения растворения кремния в нем необходимо генерировать дырки с помощью освещения.

Теории зарождения пор на пластинах *n*-Si основываются на предположении, что в локальных участках поверхности кремния происходит электрический пробой, и для объяснения морфологии с образованием боковых ответвлений привлекается модель токовых вспышек (current-burst model) [23–25].

Согласно модели области пространственного заряда (ОПЗ) [26,27], размеры стенок пор должны коррелировать с шириной ОПЗ. ОПЗ определяется уровнем легирования, состоянием поверхности и внешним напряжением. Из табл. 3 видно, что с увеличением плотности тока и соответственно напряжения толщина

стенок уменьшается. Также видно, что в электролите с муравьиной кислотой эта толщина < 1 мкм, что значительно меньше удвоенной теоретической ширины ОПЗ, которая для используемых подложек *n*-Si с удельным сопротивлением ~ 1 Ом·см составляет несколько микрометров [24]. Данный механизм порообразования, описываемый моделью ОПЗ, не является основным при использовании органических электролитов [24,25,27].

Органические растворы HF обладают низкой окислительной способностью, в результате образования оксида кремния при анодировании сильно подавлено и происходит реакция прямого растворения кремния [27,28]. Каналы в нижележащем слое имеют почти квадратное сечение (рис. 1, *b*), что говорит о реакции прямого растворения Si [24]. Важным фактором, влияющим на образование пор, является водородная пассивация. Водородная пассивация различается для плоскостей с разной кристаллографической ориентацией и определяет преимущественное направление роста пор. Органические электролиты обладают низкой способностью к пассивации из-за медленной адсорбции водорода, которая легко нарушается, что приводит к появлению боковых пор [27,28].

В связи с этим можно сделать вывод, что при использовании муравьиной кислоты в составе электролита, высоких плотностях тока тенденцию роста боковых пор сложно подавить, — характерный эффект для структур, полученных с использованием органических электролитов [24,25,27,28].

4. Электрофизические измерения

Полученные структуры мембран на канальном кремнии исследовались на пропускание газа NO₂ при комнатной температуре. Для этого сравнивали отклик резистивного газочувствительного элемента, подавая в измерительную камеру одинаковое количество газа через канальную мембрану и напрямую. Сопротивление резистивного газочувствительного элемента оценивалось из линейных вольт-амперных характеристик, которые измерялись с помощью LCR meter Agilent E4980A. Отклик S сенсорного элемента рассчитывался как

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a}, \quad (3)$$

где R_g — сопротивление элемента после экспозиции в газе, R_a — начальное сопротивление элемента до экспозиции в газе. В качестве газочувствительного элемента использовалась пленка SnO_x на ситалловой подложке, полученная методом газозафазного осаждения, описанного в [29].

Результаты тестирования на газопротекание канальной мембраны представлены на рис. 5.

Тестирование на газопротекание канальной мембраны толщиной ~ 50 мкм и с размером каналов в самом узком месте ~ 200 нм показало, что наличие канальной мембраны уменьшает отклик сенсорного элемента к одинаковым дозам NO₂ на 50–60%. Таким образом,

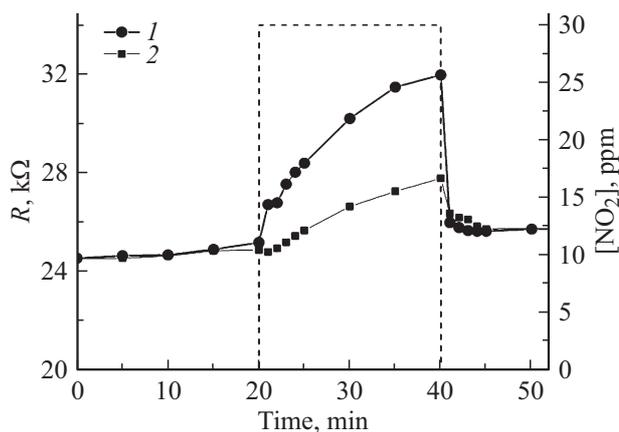


Рис. 5. Изменение сопротивления R газочувствительного элемента: 1 — при адсорбции NO_2 без мембраны, 2 — после прохождения NO_2 через мембрану. Штриховая линия — подаваемый импульс NO_2 .

можно сделать вывод, что газ частично сорбируется на стенках каналов и полностью не проходит через мембрану, которую можно использовать в качестве фильтра.

5. Заключение

Разработана лабораторная технология получения двухслойных структур макропористый/канальный кремний с использованием подложек высокоомного n -Si ($1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

Получены многослойные интегрированные пористые мембраны в монолитном обрамлении, содержащие пористый кремний двух типов: макропористый с диаметрами пор до 10 мкм, канальный с диаметрами каналов от 100 до 300 нм. Проведенные электрофизические измерения показали, что диоксид азота частично сорбируется в данных мембранах.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013-2020 годы (номер государственной регистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8). В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Cozzi, G. Polito, K.W. Kolasinski, G. Barillaro. *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1604310 (2017).
- [2] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel. *J. Membrane Sci.*, **280**, 494 (2006).

- [3] R.W. Tjerkstra, J.G.E. Gardeniers, J.J. Kelly, A. van den Berg. *J. Microelectromechanical Systems*, **9** (4), 495 (2000).
- [4] M.J. Sailor. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications* (Weinheim, Wiley-VCH, 2012).
- [5] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani. *Sensors Actuators*, **74**, 95 (1999).
- [6] L. Velleman, C.J. Shearer, A.V. Ellis, D. Losic, N.H. Voelcker, J.G. Shapter. *Nanoscale*, **2**, 1756 (2010).
- [7] A. Kovacs, A. Kovacs, M. Pogany, U. Mescheder. *Sensors Actuators B*, **127**, 120 (2007).
- [8] A. Kovacs, U. Mescheder. *Sensors Actuators B*, **175**, 179 (2012).
- [9] D.H. Ge, J.W. Jiao, S. Zhang, Y.L. Wang. *Electrochem. Commun.*, **12**, 603 (2010).
- [10] D.H. Ge, M.C. Wang, W.J. Liu, S. Qin, P.L. Yan, J.W. Jiao. *Electrochim. Acta*, **88**, 141 (2013).
- [11] M. Christophersen, J. Carstensen, H. Foll. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 45 (2000).
- [12] Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов, А.Г. Забродский. *Альтернативная энергетика и экология: междунар. науч. журн.*, **2** (46), 60 (2007).
- [13] В.А. Юзова, Ф.Ф. Меркушев, О.В. Семенова. *Письма ЖТФ*, **43** (16), 79 (2017).
- [14] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, G. Pizzochero, F. Trifiro, F. Cavani, C. Critelli, L. Boarino. *Thin Sol. Films*, **297**, 43 (1997).
- [15] T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal. *J. Alloys Compd.*, **731**, 853 (2018).
- [16] W. Laminack, N. Pouse, J.L. Gole. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1** (2), Q25 (2012).
- [17] C. Baker, W. Laminack, J.L. Gole. *J. Appl. Phys.*, **119**, 124506 (2016).
- [18] В.В. Болотов, В.Е. Росликов, Е.А. Росликова, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, Н.А. Давлеткильдеев. *ФТП*, **48** (3), 412 (2014).
- [19] С.П. Зимин, М.Н. Преображенский, Д.С. Зимин. *Письма ЖТФ*, **26** (1), 24 (2000).
- [20] В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов. *Патент РФ № 2690534 C1* (2019).
- [21] E. Galun, C. Reuben, S. Matlis, R. Tenne, C. Levy-Clement. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4132 (1995).
- [22] Г.В. Ли, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев. *ФТП*, **52** (13), 1614 (2018).
- [23] J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll. *Mater. Sci. Engin. B*, **69–70**, 23 (2000).
- [24] X.Q. Bao, J.W. Jiao, Y.L. Wang, K.W. Na, H. Choi. *J. Electrochem. Soc.*, **154** (3), D175 (2007).
- [25] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jager, W. Jager, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (6), E267 (2001).
- [26] V. Lehmann, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (2), 653 (1990).
- [27] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Haase. *Mater. Sci. Engin. R*, **39**, 93 (2002).
- [28] Е.В. Астрова, Н.Е. Преображенский, Г.В. Ли, С.И. Павлов. *ФТП*, **52** (3), 414 (2018).
- [29] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, V.E. Roslikov, E.A. Kurdyukova, Yu.A. Sten'kin, R.V. Shelyagin, E.V. Knyazev, V.E. Kan, I.V. Ponomareva. *Mater. Sci. Engin. B*, **177**, 1 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of multilayer structures with integrated membranes based on porous silicon

*V.V. Bolotov, K.E. Ivlev, E.V. Knyazev,
I.V. Ponomareva, V.E. Roslikov*

Omsk Scientific Center,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
644024 Omsk, Russia

Abstract Multilayer integrated porous membranes in a monolithic frame were obtained. Porous membranes consist of macroporous silicon with pore diameters of up to $10\ \mu\text{m}$ and channel silicon with channel diameters from 100 to 300 nm. A laboratory technology is proposed for formation of macroporous/channel silicon two-layer structures using high-resistance n -Si substrates ($1\ \Omega \cdot \text{cm}$). The mechanism of pore formation is discussed and how this mechanism affects the morphology of porous layers when formic acid and ammonium hydroxide are used as electrolytes.