

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫХ СТРУКТУР КРЕМНИЯ С ВАРИАТИВНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОР

© 2020 г. Е. А. Гостева^а, К. И. Рубцова^{а,*}, М. Д. Силина^{а,**}, В. В. Старков^б

^а Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*e-mail: rubcova.karina@gmail.com

**e-mail: theinnercrow@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.08.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

В работе представлены результаты экспериментов по формированию ГПК-вар структур с использованием электролитов на основе плавиковой кислоты (HF) в растворах этилового (C₂H₅OH) и изопропилового спирта (CH₃CH(OH)CH₃) при различных соотношениях компонентов. Экспериментально показано, что использование электролитов на основе CH₃CH(OH)CH₃ позволяет формировать ГПК-вар структуру с нанопористым слоем кремния, при этом полученный пористый слой не разрушается и пригоден для дальнейшего использования.

Ключевые слова: градиентно-пористые вариативные структуры кремния, механическая прочность, анодное травление, диспропорционирование

DOI: 10.31857/S0572329920010109

1. Введение. Одним из перспективных направлений использования ГПК-вар структур является создание на их основе фильтров и мембран для сепарации молекул в биологии и медицине и разделения смеси газов при производстве водорода, а также в качестве электродов в микротопливных элементах (МТЭ), и других химических источниках тока [1–3].

Однако, нанопористые структуры обладают высокой степенью хрупкости, вследствие чего необходимо исследовать возможность создания структур с большими размерами и устойчивостью к механическому воздействию.

Другим недостатком этого материала можно считать, то что обычно НПК формируется в виде тонких пленок на поверхности Si и достигает толщины порядка десятков микрометров. При увеличении толщины слоя, формируемого НПК, после извлечения из электролита и сушки образцов слой растрескивается, а свойства НПК деградируют [4].

При преобладании латерально направленных напряжений формируются “снопообразные” островки пористой пленки, которые разделены сквозными трещинами. При преобладании нормально ориентированных к поверхности напряжений происходит не только растрескивание НПК, но и полное отслаивание пористой пленки от подложки Si в виде отдельных чешуек (рис. 1).

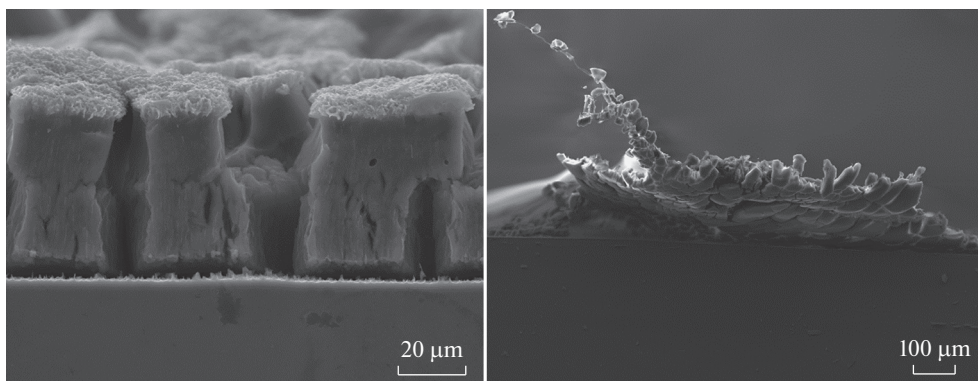


Рис. 1

В процессе анодного травления возникают механические напряжения на границе ПК/с-Si, которые возрастают с увеличением глубины травления и приводят к морфологической трансформации структуры пор [5].

Зависимость толщины макропористого слоя от массовой доли HF линейна [6], кроме того, на толщину слоя ПК влияет плотность тока анодного травления.

При формировании слоя ПК толщиной больше 100 мкм методом ГАТ на больших площадях травления с использованием вышеописанных растворов электролитов наблюдаются значительные флуктуации глубины залегания сформированного слоя ПК. В связи с этим возникает необходимость подбора растворов на основе спиртов для решения данной проблемы.

2. Эксперимент. 2.1. Получение образцов методом глубокого анодного травления.

Для формирования ГПК-вар структуры использовались пластины монокристаллического p-Si(100), $\rho = 10\text{--}80 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Пластина Si $\phi = 100 \text{ мм}$ и толщиной 480 мкм разделялась на образцы площадью $25 \times 25 \text{ мм}^2$. Процесс ГАТ осуществлялся в растворах на основе: HF (49%):C₂H₅OH (96%), а так же HF:CH₃CH(OH)CH₃ при постоянной плотности анодного тока в диапазоне ($j = 2.5\text{--}15 \text{ мА/см}^2$), при различных соотношениях компонентов. Помимо этого, в растворы добавляли катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ препятствует образованию пленки из пузырьков H₂ на поверхности образца, что может приводить к затуханию процесса ГАТ. В качестве ПАВ использовался раствор (10^{-3} М) хлорид цетилтриметиламмония (CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl).

После формирования многослойных пористых структур оставшийся массив подложки Si удаляли при помощи механической шлифовки по стандартной технологии на шлифовальном кругу с использованием шлифовального порошка фракцией в 2–3 раза больше диаметра пор для предотвращения попадания порошка в каналы пор [7]. При этом в процессе отделения пластин Si после шлифования происходило неконтролируемое удаление или механическое нарушение нанопористого слоя Si показанное на рис. 2.

В виду того, что толщина слоя НПК составляет несколько микрометров, при этом слой обладает величиной удельной площади поверхности близкой к предельной для ПК. Для сохранения нанопористого слоя и повышения удельной площади поверхности мембраны в ходе проведения серии экспериментов было предложено усовершенствование технологии изготовления мембраны путем замены раствора

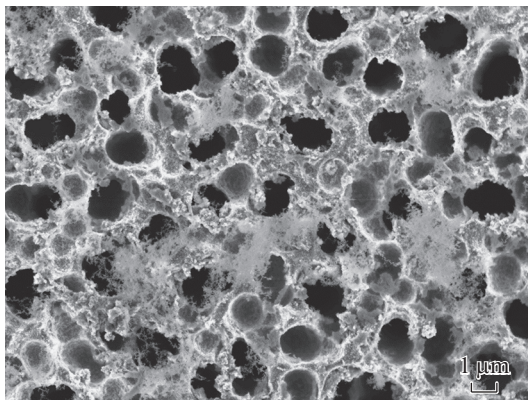


Рис. 2

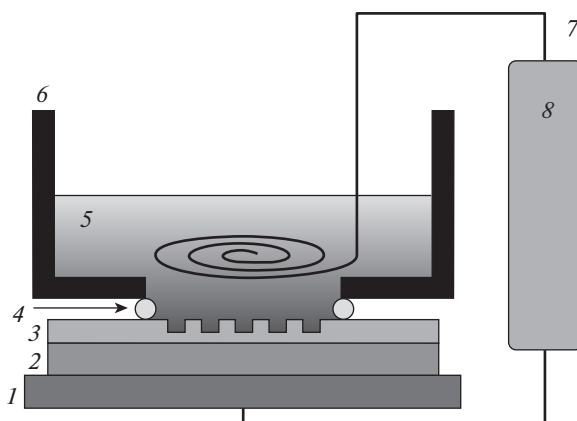


Рис. 3

$\text{CCl}_4:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ на гептан ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), в составе которого не содержится ОН групп, которые вызывают растрескивание слоя НПК.

2.2. Оборудование. Для получения ГПК структур на основе ПК использовалась экспериментальная установка анодного травления, эквивалентная схема которой представлена на рис. 3 [8], где 1 – электрод, 2 – проводящий слой, 3 – кремниевая подложка, 4 – резиновая прокладка, 5 – плавиковая кислота, 6 – тefлоновая ванна, 7 – платиновый катод, 8 – гальваностатический контроллер.

Корпус экспериментальной установки выполнен из фторопласта для предотвращения загрязнения раствора примесями материала корпуса в процессе травления. На нижней части фторопластовой формы вырезано отверстие заданной геометрической формы, к которому прижимается пластина с-Si, что позволяет получать образцы необходимой формы и размера.

Образцы исследованы в научно-исследовательском центре коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” с помощью сканирующей

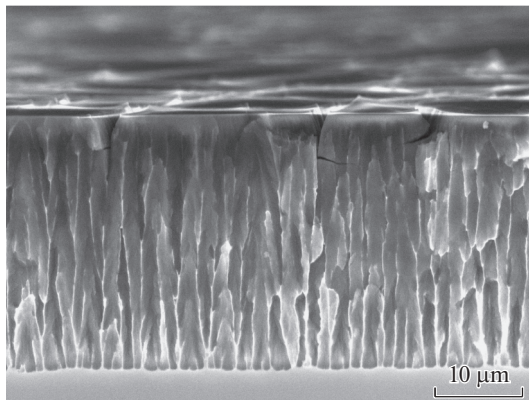


Рис. 4

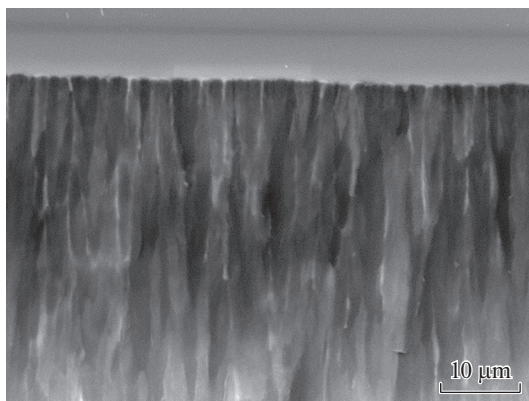


Рис. 5

шего электронного микроскопа JEOL JSM–6700F (Field Emission Scanning Electron Microscope).

3. Результаты и обсуждение эксперимента. Анализ СЭМ изображений поперечного скола ГПК-вар структур свидетельствует о наличии на поверхности слоя НПК, который наблюдался при глубине травления от 10 до более чем 200 мкм (рис. 4).

Замена C_2H_5OH на $CH_3CH(OH)CH_3$ существенно меняет характер зависимости скорости анодного травления от массовой доли HF, при этом формируется пористая структура нанопористый слой которой является однородным и не деградирует после окончания процесса травления (рис. 5).

При исследовании поверхности образцов, полученных с использованием растворов электролитов $HF:C_2H_5OH$ с концентрацией HF меньше 50% наблюдалось локальное отслаивание участков пористого слоя, фотография типичной поверхности образца, полученная при помощи оптической микроскопии, представлена на рис. 6.

При травлении в аналогичном режиме с использованием раствора электролита $HF:CH_3CH(OH)CH_3$ подобных явлений не наблюдалось, что существенно повысило

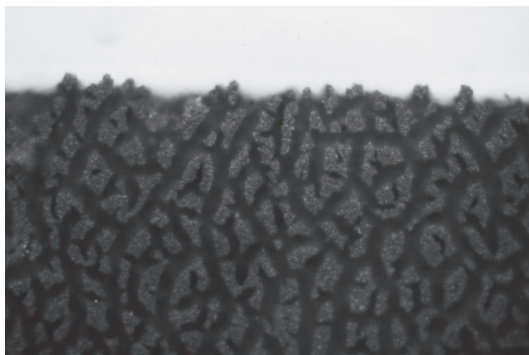


Рис. 6

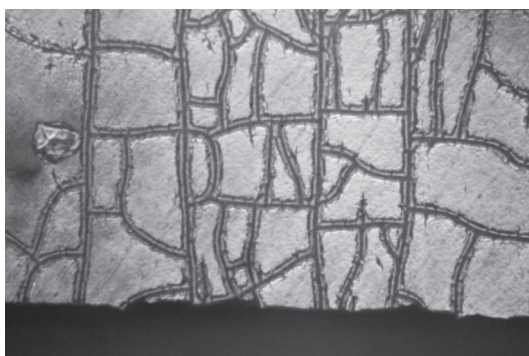


Рис. 7

воспроизводимость результатов в процессе ГАТ. Фотография типичной поверхности образца, полученная при помощи оптической микроскопии, представлена на рис. 7.

Анализ полученных ГПК-вар структур показал, что при низких концентрациях HF (до 80%) в процессе травления происходит растрескивание слоя НПК. Аналогичное поведение наблюдалось ранее в процессе десорбции или адсорбции H_2O на поверхности образца в процессе сушки после промывки в H_2O или выдержки мембран во влажной воздушной среде [9, 10].

В рассматриваемом нами случае, это явление наблюдается даже без извлечения образцов из раствора по окончании процесса травления. При травлении в растворах электролитов с более высоким содержанием HF морфология пор аналогична ГПК-вар структурам, сформированным в растворах электролитов $HF:C_2H_5OH$.

4. Заключение. В данной работе предложена методика изготовления нанопористых мембран, которые формируются в едином процессе анодного травления на поверхности макропористого Si. Разработаны процессы формирования композитной, или градиентно-пористой структуры кремния с вариативной морфологией пор (ГПК-вар структура).

Внешний слой мембраны на основе ГПК-вар структуры представляет собой нанопористый слой толщиной в несколько микрометров, расположенный на губчатом скелетоне макропористой структуры, которая является не только продолжением нанопо-

ристого слоя по глубине, обеспечивая проницаемость для растворных элементов и газов, но и выступает в качестве механического крепления нанопористого слоя и обеспечивает приемлемую прочность композита. Кроме того, предложенное конструктивно-технологическое решение позволяет эффективнее использовать всю поверхность напористого слоя мембраны, сформированную при ГАТ пластин Si.

Высокая прочность мембраны, не предполагающая последующего крепления нанопористого слоя на упрочняющем держателе, позволяет применять Si мембраны как в медицине, так и в качестве монолитных электродов микротопливных элементов (МТЭ), а также электродов других источников тока.

Однородный по глубине, стабильный во времени нанопористый слой градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор формируется при использовании растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с концентрацией плавиковой кислоты ($\text{CHF} = 75\text{--}80\%$), при меньших концентрациях плавиковой кислоты наблюдается формирование трещин и разрушение поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starkov V.V. Carbon nanofibers encapsulated in macroporous silicon / V.V. Starkov, A.N. Red'kin // *Physica Status Solidi (A)*. 2007. V. 204. № 5. P. 1332–1334.
2. Starkov V.V. Composite Electrodes for Current Sources Based on Graphene-Like Films in Porous Silicon / V.V. Starkov, D.M. Sedlovets, M.A. Knyazev, A.N. Red'kin // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. V. 53. № 1. P. 85–87.
3. Granitzer P. Porous silicon—a versatile host material / P. Granitzer, K. Rumpf // *Materials*. 2010. V. 3. P. 943–998.
4. Oh J. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures / J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7. P. 743–748.
5. Старков В.В. Кремниевые пористые фольги / В.В. Старков, И. Конли, Х. Престинг, У. Кениг и др. // *Микросистемная техника*. 2002. № 2. P. 34–38.
6. Emel'yanov V.I. Defect-Deformational Mechanism of Nucleation of Ensemble of Pores in Semiconductors and Metals / V.I. Emel'yanov, K.I. Eriomin, V.V. Starkov // *Laser Physics*. 2002. V. 12. № 12. P. 1432–1436.
7. Mokrushin A. Positron annihilation and infrared spectroscopy studies of porous silicon / A. Mokrushin, I. Bardyshev, N. Serebryakova, V. Starkov // *Physica Status Solidi (A)*. 2003. V. 197. № 1. P. 212–216.
8. Liu X. Environmental Science Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications / X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, B. Hoex et al. // *Energy & Environmental Science*. 2014. V. 7. P. 3223–3263
9. Емельянов В.И. Нелинейная динамика самоорганизации гексагональных ансамблей пор при окислении и травлении металлов и полупроводников / В.И. Емельянов, В.В. Старков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2006. № 11. С. 53–68
10. Vyatkin A. Random and Ordered Macropore Formation in p-Type Silicon / A. Vyatkin, V. Starkov, V. Tzeitlin, H. Presting et al. // *J. Electrochemical Society*. 2002. V. 149. № 1. P. G70–G76.