

УДК 621.315.592

# ФОРМИРОВАНИЕ СКВОЗНЫХ СТРУКТУР С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ТОЛСТЫХ ПЛАСТИНАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2013 г. В. А. Юзова, Ф. Ф. Меркушев, Е. А. Ляйком,  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Электрохимическим травлением в растворах концентрированной плавиковой кислоты получены сквозные трехслойные структуры двух типов на пластинах монокристаллического кремния толщиной 500 мкм без применения дополнительных операций удаления монокристаллических слоев. Сквозная структура первого типа содержит крайние два слоя макропористого кремния толщиной 220–247,5 мкм с диаметром пор 7–10 мкм и средний слой мезопористого кремния толщиной 5–60 мкм с диаметром пор от 100 до 150 нм. Сквозная структура второго типа состоит из слоев макропористого кремния толщиной 250 мкм, смыкающихся в глубине пластины кремния посередине с образованием полостей размером 4–8 мкм. Разработана технология, которая позволяет более просто и надежно формировать монолитный каркас мембранно-электродного блока микротопливного элемента.

**Ключевые слова:** пористый кремний, электрохимическое травление, микротопливный элемент, мембранно-электродный блок.

## Введение

Кремниевые технологии по-прежнему занимают лидирующее место в микро- и наноэлектронике. По этой причине осуществляется поиск новых материалов и структур на основе кремния. На протяжении последних десятилетий интенсивно проводятся исследования технологии получения и свойств пористого кремния. Интерес исследователей прежде всего связан с возможностью изготовления на пористом кремнии фотолуминесцентных приборов в видимой области спектра, а также газовых, жидкостных сверхчувствительных сенсоров. В настоящее время пористый кремний пытаются использовать для создания мембранно-электродного блока (МЭБ) микротопливных элементов (МТЭ), которые по своим характеристикам значительно превосходят литий-ионные источники питания и рассматриваются в качестве основных направлений энергетики будущего [1].

Работа микротопливного элемента с анодом и катодом из пористого кремния представлена схемой, изображенной на рис. 1 [2]. МТЭ с таким МЭБ работает следующим образом. Попадающий в элемент через пористый кремний водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода  $H^+$ . Затем в действие вступает специальная мембрана,

исполняющая роль электролита в обычном аккумуляторе, которая примыкает к пористым слоям. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся на пористом аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода — положительный заряд на пористом катоде.

Известные конструкции МЭБ, например описанные в работе [2], сборные. Сборка МЭБ представляет собой сложную задачу и плохо сочетается с кремниевыми микро-механическими технологиями изготовления микронасосов для подачи водорода, воздуха и удаления воды. Поэтому разрабатывается идея создания каркаса монолитного мембранно-электродного блока на пористом кремнии [3]. Идея заключается в формировании на пластине кремния каркаса, состоящего из трех областей, обладающих различной пористостью. Крайние области макропористого кремния предназначены для транспорта газа и жидкости, а также играют роль электродов. Требования к этим областям сведены к наличию в них пор микрометровых размеров без существенных боковых ответвлений. На основе средней области мезопористого кремния создают проводящую протоны мембрану. Эта область должна обладать высокой пористостью. Трехслойную пористую структуру на пластине кремния стандартной толщины

**Юзова Вера Александровна** — профессор, кандидат техн. наук, e-mail: yuzovav@yandex.ru, **Меркушев Федор Федорович** — аспирант, **Ляйком Евгений Андреевич** — студент, Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79.

формируют сквозной. Однако формирование толстых слоев пористого кремния сопряжено с большими технологическими трудностями [4]. Поэтому в обычных условиях электрохимическим травлением можно получить пористые слои, толщина которых не превышает 220 мкм [4, 5]. Вот почему авторам работ [2, 4, 5] удалось сформировать каркас монолитного электродного блока, который занимал лишь часть стандартной толщины (300 мкм) пластины кремния. Причем описанная в работе [4] технология состояла из смены трех последовательных режимов: получение макропористого, затем мезопористого и вновь макропористого кремния. Оставшуюся часть монокристаллического кремния удаляли механическим шлифованием или химическим травлением. Принципы микроминиатюризации МТЭ и обеспечение необходимой механической прочности МЭБ диктуют использование стандартных пластин кремния большей толщины.

Цель работы — изготовление каркаса монолитного МЭБ на пластине монокристаллического кремния толщиной 500 мкм, в частности разработка технологии формирования на такой пластине сквозной трехслойной структуры, состоящей из макро- и мезопористого кремния, без применения операций удаления монокристаллического слоя.

### Образцы и методы исследования

Исходным материалом служила пластина монокристаллического кремния (100) толщиной 500 мкм ( $n$ -тип проводимости, удельное электрическое сопротивление  $\rho = 8 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Из нее вырезали образцы размером  $20 \times 15 \text{ мм}^2$ , на которых электрохимическим травлением в растворах плавиковой кислоты формировали трехслойные структуры двух типов. Электрохимическое травление проводили одновременно с двух сторон в ячейке, схема которой представлена на рис. 2, при освещении торца образца лампой накаливания мощностью 250 Вт с расстояния 20 см через водную кювету в течение первых 15 мин. При формировании структуры первого типа травление осуществляли в два этапа:

– в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 1 : 1$  по объему) в течение 140—180 мин при плотности тока  $40 \text{ мА/см}^2$ ;

– в водно-спиртовом растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$  по объему) в течение 60—90 мин при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$ .

При этом ячейку не разбирали и образец из ячейки не вынимали.

Для формирования структуры второго типа применяли только первый этап с увеличением времени травления до 210 мин. Во всех случаях травление осуществляли в морозильной камере, в которой температуру поддерживали на уровне  $5^\circ\text{C}$ . Объемы электролитов были достаточными, чтобы предотвратить их истощение.

Толщину слоев структур измеряли на микроинтерферометре МИИ-4 с видеокамерой КРС-S190SB1. Морфологию и размеры пор исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000, просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JEM-2100.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Все технологические режимы электрохимического травления кремния, использованные в работе, были подобраны в результате многочисленных предварительных экспериментов. При их проведении учитывали следующие известные факты. На одних и тех же исходных пластинах монокристаллического кремния в одинаковых электролитах и условиях освещения вариацией плотности тока и напряжения на электрохимической ячейке (электролизере) при анодировании можно получать слои с порами разной морфологии и, следовательно, с разной пористостью [6, 7]. То есть морфологические особенности и пористость полученных слоев зависят от выбора рабочей точки на вольт-амперной характеристике (ВАХ) процесса анодирования. Если рабочая точка выбирается на начальном участке (первый подъем) ВАХ при сравнительно низких значениях плотности тока и напряжения, то формируются слои первого морфологического типа, характеризующегося вет-

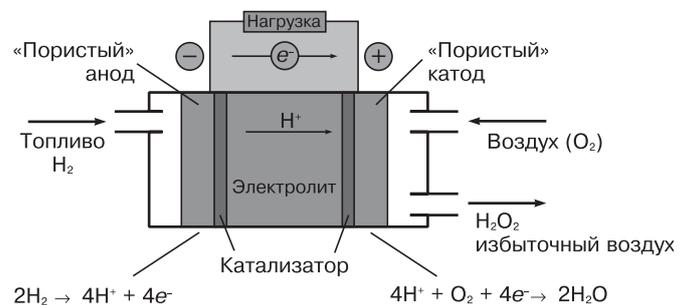


Рис. 1. Схема работы микротопливного элемента

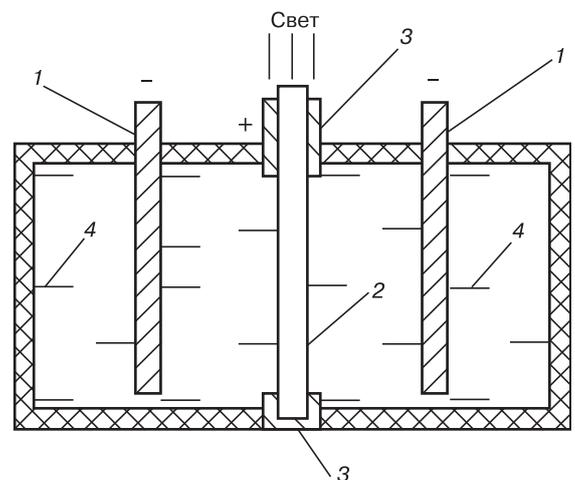


Рис. 2. Схема ячейки для электрохимического травления кремния: 1 — катоды; 2 — пластина кремния (анод); 3 — омический контакт; 4 — электролит

вящимися «кактусообразными» порами [6], которые при длительном травлении образуют слои с высокой пористостью. Если процесс анодирования проводить при больших значениях плотности тока и напряжения (второй подъем на ВАХ, показывающий лавинный пробой и ионизацию примесей), то в пористых слоях поры получаются длинные, расположенные перпендикулярно к поверхности пластины (третий морфологический тип) [6]. При увеличении времени травления растет глубина пор и увеличивается их диаметр до тех пор, пока разделяющие их тонкие стенки не будут частично разрушены [8]. Чтобы не дать разрушиться стенкам между порами при длительном процессе анодирования, скорость травления сдерживали, снижая температуру электролита, т. е. проводя процесс травления в морозильной камере. Кроме того, при травлении с использованием высоких плотностей тока имеется опасность нагрева электролита и его испарения, а значит, изменения его концентрации во времени, что также требует снижения температуры процесса анодирования. В ходе проведения эксперимента было замечено, что понижение температуры среды, в которой происходит процесс электрохимического травления кремния, уменьшает боковое травление магистральных пор.

На рис. 3 представлены ВАХ образцов после электрохимического травления в разных электролитах, снятые по методике, описанной в работе [7]. Для получения слоев с широкими порами третьего морфологического типа процесс травления в водном растворе концентрированной HF (48 %) можно проводить при значительно меньшей плотности тока, чем в водно-спиртовом электролите. Кривая 1 на рис. 3 показывает, что рабочую точку на ВАХ для анодирования в водном электролите можно выбирать в диапазоне плотностей тока от 20 до 60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Однако при травлении с использованием плотности тока  $j = 60 \text{ mA}/\text{cm}^2$  электролит начинал кипеть через 30 мин даже при температуре 5 °С. На рис. 4 показаны два макропористых слоя, которые получены травлением в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 1 : 1$ ) в течение 60 мин при температуре 5 °С. Слой пористостью  $\text{P}_3$  формировали при постоянном анодном токе  $j = 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , а слой пористостью  $\text{P}_2$  — при  $j = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . В обоих случаях электролиты не закипали, и их объем не уменьшался. Слой  $\text{P}_3$  показывает поры большего диаметра, поэтому плотности тока, равной 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , отдавалось предпочтение. Экспериментальная проверка травления образца в водном электролите при постоянном анодном токе  $j = 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в течение 240 мин и пониженной до 5 °С температуре окружающей среды показала, что электролит в течение столь длительного времени также не кипел, и его объем не изменялся.

Мезопористый слой с порами первого морфологического типа технологически легче формировать в водно-спиртовом электролите (см. рис. 3, кривая 2), так как в водном электролите диапазон плотностей

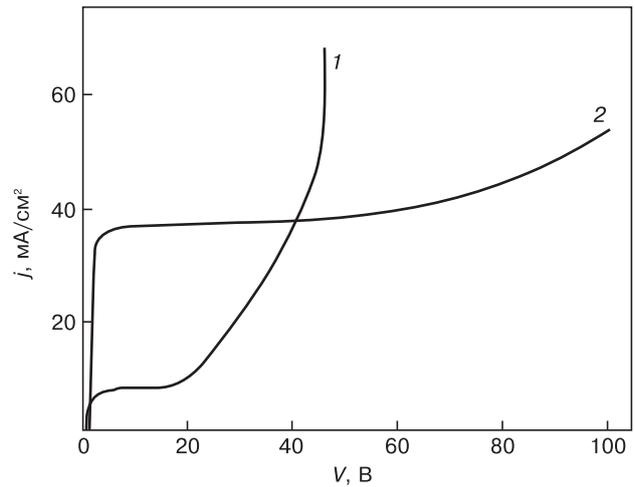


Рис. 3. ВАХ, снятые в процессе анодирования через 1 мин после начала процесса при стабилизированном анодном токе  $j = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  для различных составов электролитов: 1 — водный раствор HF(48 %) (1 : 1 по объему); 2 — водно-спиртовой раствор HF(48 %) (1 : 1 : 1 по объему)

тока, в котором возможно его получение, слишком узок, и плотность тока мала. На рис. 4 показан слой  $\text{P}_1$ , полученный травлением в водно-спиртовом растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$ ) в течение 60 мин при плотности тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

При указанных технологических режимах были сформированы две кремниевые трехслойные структуры с различной пористостью (рис. 5). Обе структуры занимали всю толщину пластины кремния и не содержали слоев монокристаллического кремния. Структура первого типа (см. рис. 5, а) состояла из двух крайних слоев макропористого кремния и среднего слоя мезопористого кремния. Толщину слоев макро- и мезопористого кремния варьировали, изменяя

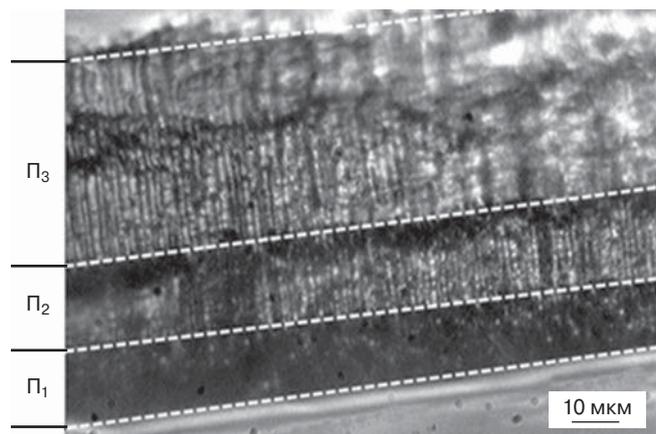


Рис. 4. Микрофотография слоев пористого кремния:  $\text{P}_1$  — мезопористый слой, полученный травлением в водно-спиртовом растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$  по объему) при плотности тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$  — макропористые слои, полученные травлением в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 1 : 1$  по объему) при плотности тока 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (слой  $\text{P}_2$ ) и 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (слой  $\text{P}_3$ ). Время травления всех слоев 60 мин, температура окружающей среды 5 °С

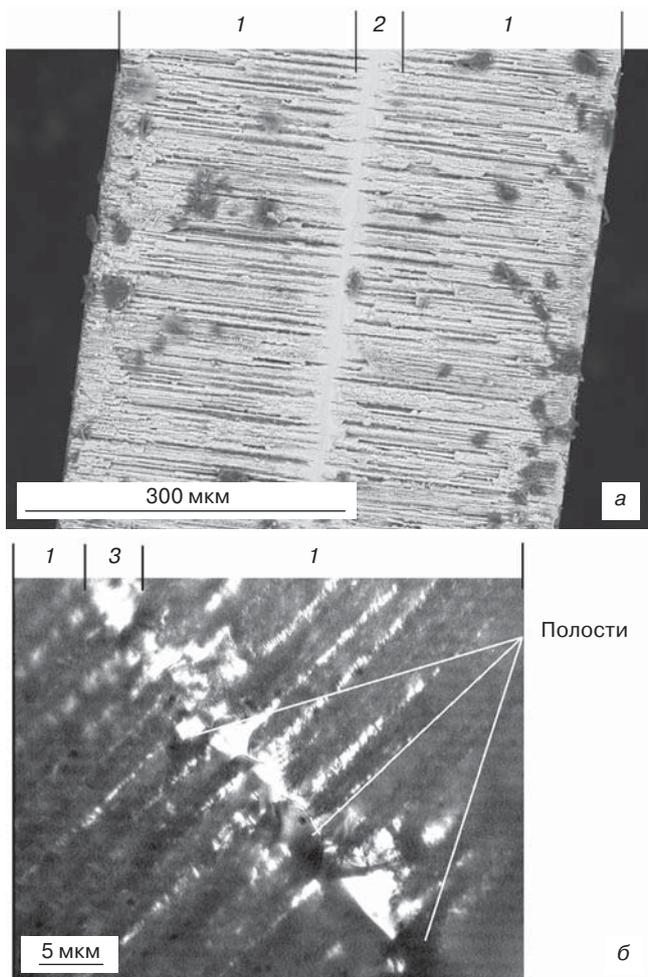


Рис. 5. Типичные микрофотографии кремниевых структур:  
 а — структура первого типа с мезопористым слоем;  
 б — второго типа с полостями (1 — макропористые слои;  
 2 — мезопористый слой; 3 — область полостей)

время травления на каждом этапе. Удалось получить структуры первого типа с толщиной макропористого кремния 220—247,5 мкм и мезопористого слоя от 60 до 5 мкм. На рис. 5, а приведена микрофотография структуры первого типа с макропористыми слоями толщиной примерно 240 мкм, сформированными в течение 165 мин. Структура второго типа содержала с двух сторон макропористые слои, морфологически аналогичные слоям структуры первого типа. Эти слои смыкались в глубине образца примерно посередине пластины, образуя полости микрометровых размеров (см. рис. 5, б). Размер полостей также варьировали временем травления.

По данным электронно-микроскопических исследований диаметр пор в макропористых слоях составил в среднем 7—10 мкм, в мезопористом слое — 100—150 нм. Размеры полостей находились в диапазоне от 4 до 8 мкм в зависимости от времени травления.

Разработанная технология имеет преимущество перед описанной в работе [4] технологией. Во-первых, не потребовалось удалять каким-либо образом монокристаллический слой с толстой пластины кремния, что само по себе упростило технологический процесс.

Во-вторых, имеется большая вероятность получения макропористых слоев одинаковой структуры, так как травление кремния с обеих сторон происходит в равных условиях. В технологии [4] три слоя получают последовательно, поэтому структура первого макропористого слоя будет существенно отличаться от структуры второго макропористого слоя, например из-за истощения электролита, его нагрева и т. п. В-третьих, в предложенной авторами технологии смена режимов осуществляется один раз, а в известной — два раза, что также усложняет процесс травления. Кроме того, технология двухстороннего травления монокристаллического кремния позволила получить толстые (порядка 250 мкм) макропористые слои, перекрывающие друг друга, с образованием внутренней области полостей (см. рис. 5, б), предназначенных для заполнения их твердым электролитом микротопливного элемента.

### Заключение

Разработана технология, которая является развитием кремниевой технологии получения сквозных структур с различной пористостью. Электрохимическим травлением в растворах плавиковой кислоты (48 %) получены сквозные трехслойные структуры двух типов на пластинах монокристаллического кремния толщиной 500 мкм без применения дополнительных операций удаления монокристаллических слоев. Это стало возможным за счет использования длительного двухстороннего электрохимического травления образцов монокристаллического кремния при снижении температуры окружающей среды до 5 °С. Сквозная структура первого типа содержала крайние два слоя макропористого кремния толщиной 220—247,5 мкм с диаметром пор 7—10 мкм и средний слой мезопористого кремния толщиной 5—60 мкм с диаметром пор 100—150 нм. Толщины слоев варьировали временем травления. Изменение пористости слоев регулировали одновременным снижением плотности тока и заменой состава электролита. Сквозная структура второго типа состояла из слоев макропористого кремния толщиной 250 мкм, смыкающихся в глубине пластины кремния посередине с образованием полостей размером 4—8 мкм. Описанная технология более просто и надежно формирует монолитный каркас мембранно-электродного блока микротопливного элемента.

### Библиографический список

1. Гринберг, В. А. Микротопливные элементы: современное состояние и перспективы развития / В. А. Гринберг, А. М. Скундин // Электрохимия. — 2010. — Т. 46, № 9. — С. 1027—1043.
2. Забродский, А. Г. Микро- и нанотехнологии для портативных топливных элементов / А. Г. Забродский, С. А. Гуревич, В. М. Кожевин, Е. В. Астрова, А. А. Нечитайлов, О. М. Сресели, Е. И. Теруков, М. Е. Компан // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — № 2. — С. 54—59.
3. Pichonat, T. New proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells / T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, D. A. Hauden // Chem. Eng. J. — 2004. — V. 101. — P. 107—111.

4. Астрова, Е. В. Кремниевые технологии для микротопливных элементов / Е. В. Астрова, А. А. Нечитайлов, А. Г. Забродский // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 2. – С. 60–65.

5. Астрова, Е. В. Исследование деформаций и дефектов кристаллической решетки, возникающих при окислении макропористого кремния / Е. В. Астрова, В. В. Ратников, А. Д. Ременюк, И. Л. Шульпина // ФТП. – 2002. – Т. 36, вып. 9. – С. 1111–1121.

6. Бучин, Э. Ю. Влияние режимов обработки на морфологию и оптические свойства пористого кремния *n*-типа / Э. Ю. Бучин, А. В. Постников, А. В. Проказников, В. Б. Световой, А. Б. Чурилов // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, вып. 1. – С. 60–65.

7. Бучин, Э. Ю. Управление морфологией пористого кремния *n*-типа / Э. Ю. Бучин, А. В. Проказников // ПЖТЭ. – 1997. – Т. 23, вып. 6. – С. 80–84.

8. Горячев, Д. Н. О механизме образования пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130–1134.

Работа выполнена по плану развития Сибирского федерального университета (СФУ).

Статья поступила в редакцию 17 октября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 8–12.

### Formation of Cross-Cutting Structures with Different Porosity on Thick Silicon Wafers

**Yuzova Vera Aleksandrovna\*** — Professor, e-mail: yuzovav@yandex.ru; **Merkushev Fedor Fedorovich\*** — Postgraduate Student, e-mail: fedor-murkushev@mail.ru, **Lyaykom Eugene Andreevich\*** — student

\*Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Ave., 79.

**Abstracts.** Through three-layered structure has been formed on silicon wafers 500 microns thick by electrochemical etching in a solution of hydrofluoric acid without using additional deletions monocrystalline layers. The resulting structures are divided into two types. The first type pass-through structure comprises two outermost macroporous silicon layers 220–247,5 microns thick with a pore diameter 7–10 microns and an average mesoporous silica layer 5–60 microns thick with a pore diameter of 100–150 nm. The second type pass-through structure includes macroporous silicon layer 250 microns in thickness, interlocking in the depth of the silicon wafer to form a cavity the size of 4–8 microns. The developed technology will allow forming monolithic structures of membrane-electrode assembly microfuel elements in an easier and more reliable manner.

**Key words:** porous silicon, electrochemical, microfuel element, membrane-electrode unit.

#### References

1. Grinberg V. A., Skundin A. M. Microfuel cells: Modern state and future development. *Elektrokhimiya*. 2010, vol. 46, no. 9, pp. 1027–1043. (In Russ.)

2. Zabrodskii A. G., Gurevich S. A., Kozhevnikov V. M., Astrova E. V., Nechitailov A. A., Sreseli O. M., Terukov E. I., Kompan M. E. Micro- and nanotechnologies for portable fuel cells. *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2007, no. 2, pp. 54–59. (In Russ.)

3. Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Hauden D. A. New proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells. *Chem. Eng. J.*, 2004, vol. 101, pp. 107–111.

4. Astrova, E. V., Nechitailov A. A., Zabrodskii A. G. Silicon technologies for micro fuel cells. *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2007, no. 2, pp. 60–65. (In Russ.)

5. Astrova E. V., Ratnikov V. V., Remenyuk A. D., Shul'pina I. L. Research of deformations and the defects of a crystal lattice arising at oxidation of macroporous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2002, vol. 36, iss. 9, pp. 1111–1121. (In Russ.)

6. Buchin E. Yu., Postnikov A. V., Prokaznikov A. V., Svetovoi V. B., Churilov A. B. Influence of modes of processing on morphology and optical properties of porous silicon of *n*-type. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1995, vol. 21, iss. 1, pp. 60–65. (In Russ.)

7. Buchin, E. Yu., Prokaznikov A. V. Management of morphology of porous silicon of *n*-type. *PZhTE*, 1997, vol. 23, iss. 6, pp. 80–84. (In Russ.)

8. Goryachev, D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. About the mechanism of formation of porous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2000, vol. 34, iss. 9, pp. 1130–1134. (In Russ.)

**Acknowledgements:** The work is done in accordance with the development plan of the Siberian Federal University (SFU).

Received Oct. 17, 2012