

Формирование канального кремния для создания фильтрующих слоев

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

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

E-mail: ivlev@obisp.oscsbras.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Рассмотрены особенности формирования пористых слоев на подложках слабо легированного кремния *n*-типа проводимости методом анодного травления с использованием освещения. Обнаружено формирование слоя микропористого кремния на стенках макропор. Показано, что режимы освещения сильно влияют на морфологические параметры полученных слоев. После экспозиции в щелочи получены макропористые слои с диаметрами пор до 550 нм, которые могут быть использованы для создания фильтрующих слоев.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, газовые фильтры, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56957.5104C

Макропористый кремний является перспективным материалом для производства различных устройств благодаря возможности варьирования морфологии и свойств пористых слоев. На основе макропористого кремния (размеры пор > 50 нм) создают такие устройства, как литий-ионные батареи, газовые и биосенсоры, а также фильтры и сорбенты [1–3].

Для фильтрующих слоев важными характеристиками являются пропускная способность, адсорбционная емкость, механическая прочность [4]. Фильтрующие газопроницаемые мембраны должны селективно задерживать токсичные или взрывоопасные газы, т.е. сочетать высокую пропускную способность для одних газов и высокую адсорбционную емкость для других. Газотранспортные свойства определяются диаметрами сквозных пор (каналов) и пористостью. Адсорбционная емкость повышается с увеличением удельной площади поверхности, пористости, снижения размеров пор, созданием центров адсорбции [5]. Мембраны на основе макропористого кремния со сквозными каналами ~ 1 мкм обладают высокими газотранспортными свойствами, но имеют низкую удельную площадь поверхности [6] и слабую адсорбционную емкость. Газотранспортные свойства мембран с диаметрами каналов < 100 нм имеют низкую пропускную способность вследствие сравнимости диаметров пор с длиной свободного пробега молекул в воздухе при нормальных условиях (~ 70 нм) и капиллярных эффектов [7]. Макропористый кремний со сквозными каналами промежуточных размеров (100–1000 нм) сочетает в себе требуемые для фильтрующих слоев морфологические характеристики.

На кремниевых подложках *p*-типа проводимости с помощью электрохимического травления возможно создать либо мезопористые слои с низкой плотностью пор 10^6 – 10^7 см $^{-2}$ и диаметрами пор > 1 мкм, либо

мезопористые слои с порами диаметром < 50 нм. В то время на кремниевых подложках *n*-типа проводимости могут быть сформированы как микропористые слои, так и слои с порами размером до 200 нм. Пористость слоев, полученных на слабо легированном кремнии электронного типа проводимости без дополнительной генерации дырок, чрезвычайно мала и составляет величину $< 10\%$, что ограничивает его применение во многих областях [8].

Освещение является эффективным способом генерации дырок в кремнии *n*-типа проводимости, который позволяет варьировать пористость и диаметр пор в широких пределах. Проведенные ранее исследования показали возможность формирования пористых мембран на основе макропористого кремния с диаметрами пор в слое 100–300 нм, сорбирующих диоксид азота [9]. В данной работе рассмотрены особенности формирования канального кремния с использованием освещения для создания фильтрующих слоев с порами диаметром до 550 нм.

Образцы пористого кремния формировались на пластинах КЭФ 1 (100) методом анодного травления в электролите состава HF:C₂H₅OH 1:1 в двухкамерной электрохимической ячейке, оснащенной сапфировым окном для освещения кремния в процессе получения. Пластина кремния освещалась с фронтальной стороны [10]. Плотность тока при травлении для всех образцов была 100 мА/см 2 , продолжительность травления — 15 мин. Исследовалось влияние интенсивности светового потока от лампы накаливания мощностью 300 Вт. Интенсивность светового потока менялась с изменением расстояния между лампой и пластиной кремния, а также путем подачи на лампу различного напряжения. После получения образцы выдерживались в 0.1 М растворе NaOH в течение 5 мин. Морфология образ-

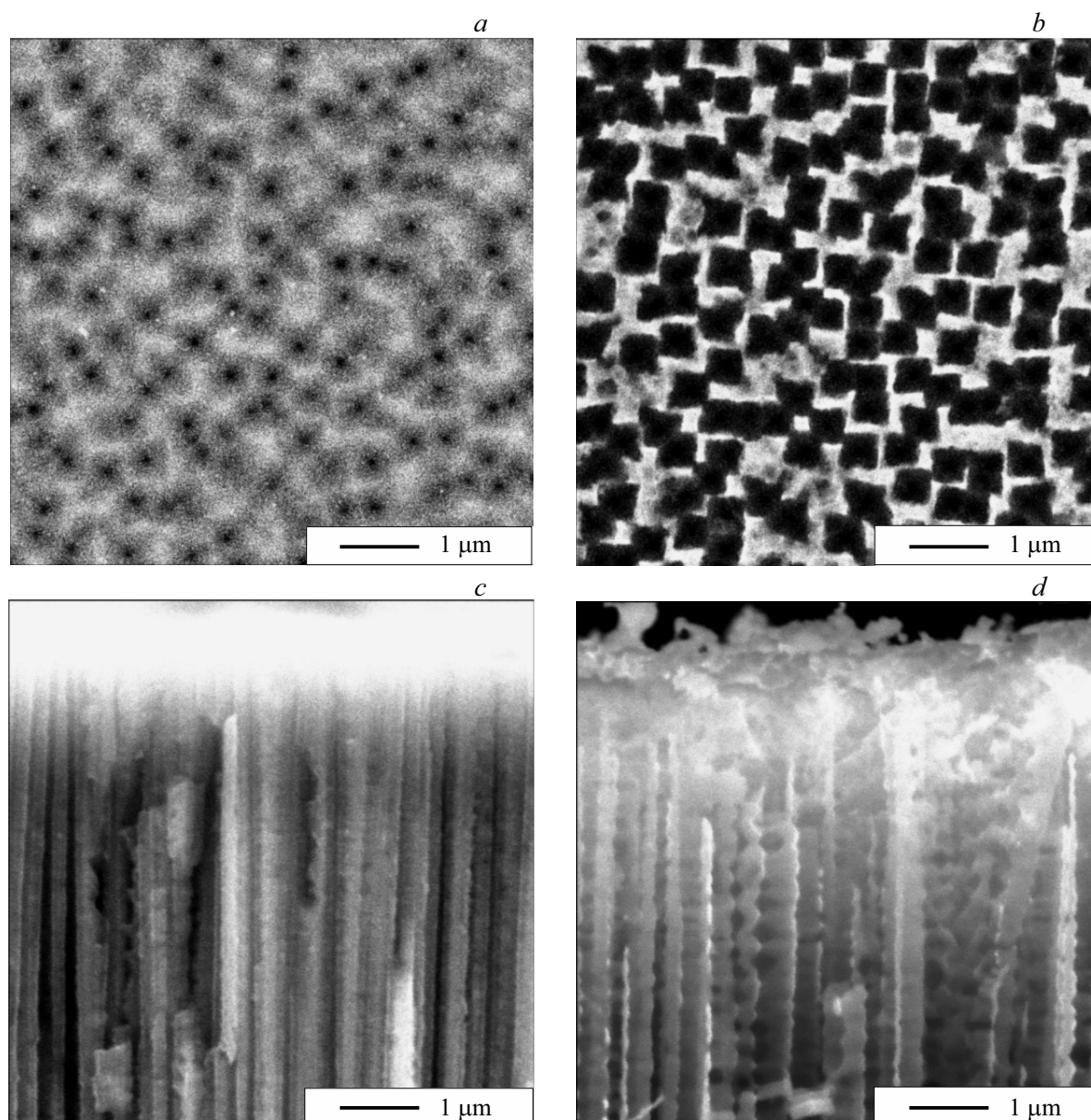


Рис. 1. РЭМ-изображения пористого кремния, полученного с освещением лампой накаливания с расстояния 40 см при напряжении 140 В; *a, c* — до экспозиции в NaOH, *b, d* — после; *a, b* — вид сверху, *c, d* — поперечное сечение.

цов исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610-L и программных комплексов SmileView и Origin 6.1. Плотность пор измерялась по РЭМ-изображениям поверхности образцов. Диаметр пор на различной глубине определялся по РЭМ-изображениям поперечного сечения слоя пористого кремния. Усреднение значений диаметра пор проводилось не менее чем по 30 измерениям на каждой глубине.

По РЭМ-изображениям (рис. 1) видно, что поверхность образцов пористого кремния до экспозиции в NaOH — шероховатая. Средний диаметр пор у поверхности не превышает 200 нм, а также постепенно возрастает с глубиной. Поры распространяются вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$, не наблюдается

ответвления боковых пор (рис. 1, *c*). После экспозиции в растворе щелочи стенки пор четкие, диаметр пор у поверхности значительно возрастает (рис. 1, *b, d*), поперечное сечение пор приблизительно квадратное. На стенках пор появляются пирамидальные лунки (рис. 1, *d*). Как известно, при электрохимическом травлении кремния в определенных условиях освещения формируются макропоры, покрытые слоем микропористого кремния [11]. Шероховатость поверхности и темные ореолы вокруг макропор (рис. 1, *a*) объясняются большей пористостью микропористого кремния на стенках макропор по сравнению с приповерхностным слоем. Микропористый кремний легко растворяется в растворах щелочей. При этом если концентрация щелочи достаточно низкая,

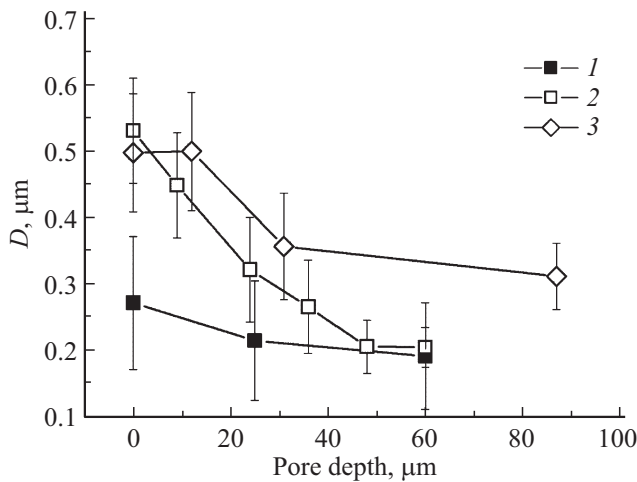


Рис. 2. Изменение диаметра пор после экспозиции в растворе NaOH с глубиной слоя в зависимости от режима освещения: 1 — без освещения, 2 — 140 В, 3 — 180 В, расстояние до лампы 40 см.

стенки макропористого кремния не растворяются. Увеличение диаметра пор свидетельствует о растворении микропористого кремния.

На рис. 2 представлен график зависимости диаметра макропор от глубины слоя при различных напряжениях, подаваемых на лампу накаливания в процессе получения пористого кремния. Из него следует, что толщина микропористого кремния на стенках макропор уменьшается с глубиной, вероятно, из-за поглощения света в ходе формирования пористого слоя. Без освещения на стенках макропор также формируется микропористый кремний до глубины ~ 20 мкм. По данным об изменении диаметра макропор с глубиной, учитывая квазиквадратное поперечное сечение пор и неизменность плотности пор с глубиной, можно оценить пористость p макропористого слоя по формуле [9]

$$p = \frac{n}{H} \int_0^H (\overline{D^2} + \sigma^2) dh, \quad (1)$$

где p — пористость, n — плотность пор, $\overline{D(h)}$ — средний диаметр пор на глубине h , σ — стандартное отклонение поперечного размера пор, H — толщина макропористого слоя.

В табл. 1 приведены значения пористости, плотности и диаметра пор при различных напряжениях, подаваемых на лампу в процессе анодирования. Увеличение плотности пор с плотностью светового потока объясняется возрастанием концентрации фотоиндуцированных неосновных носителей заряда (дырок), необходимых для растворения кремния. Диаметры пор при низкой плотности светового потока освещения возрастают, но при уменьшении расстояния между порами перестают возрастать благодаря „отталкиванию“ между ними. Это

Таблица 1. Зависимость диаметра (D) и плотности пор (n) от подаваемого на лампу напряжения (U), расстояние до лампы 40 см

U , В	0	100	140	160	180
D , мкм	0.4	0.42	0.53	0.52	0.49
n , 10^8 см^{-2}	0.98	1.09	1.28	1.39	1.67
p , %	5.6	12	17	27.5	31.2

Таблица 2. Зависимость скорости (v), плотности пор (n) и толщины микропористого слоя (w) от расстояния до лампы (d) при подаваемом на нее напряжении 220 В

d , см	v , мкм/мин	n , 10^8 см^{-2}
25	6.9	1.4
40	11.5	1.88
Без освещения	12.8	0.98

происходит, когда концентрация дырок в стенках пор становится критически низкой [12,13].

Как видно из табл. 2, скорость травления кремния падает с увеличением расстояния до лампы, а значит, с уменьшением плотности светового потока. С увеличением плотности светового потока возрастает толщина слоя микропористого кремния [11]. При этом происходит перераспределение тока, проходящего через стенки и доньшки макропор, что приводит к снижению скорости травления пластины кремния вглубь подложки.

На основе описанного пористого кремния формировались мембраны со сквозными каналами. Для этого в монокристаллической кремниевой подложке механически вышлифовывалась сферическая лунка до вскрытия пористого слоя. На заключительном этапе лунка подвергалась ионному травлению ионами Ag^+ с энергией 5 кэВ для удаления мелкодисперсного кремния, оставшегося после механической обработки. На рис. 3 представлены РЭМ-изображения мембраны. Толщина мембраны ~ 60 мкм, диаметр каналов на верхней поверхности мембраны составляет 0.57 ± 0.08 мкм, со стороны лунки — 0.25 ± 0.08 мкм.

Рассмотрены особенности формирования слоев пористого кремния в условиях освещения. Обнаружено формирование макропор вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ и слоя микропористого кремния на стенках макропор при электрохимическом травлении кремния n -типа проводимости при освещении с фронтальной стороны. Плотность макропор и толщина микропористого кремния зависят от плотности светового потока. С помощью удаления микропористого кремния в щелочном растворе получены макропористые слои с диаметрами пор от 300 до 550 нм, плотность каналов — от $1 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, предложенный способ позволяет формировать пористый кремний, содержащий макропористые каналы, покрытые слоем

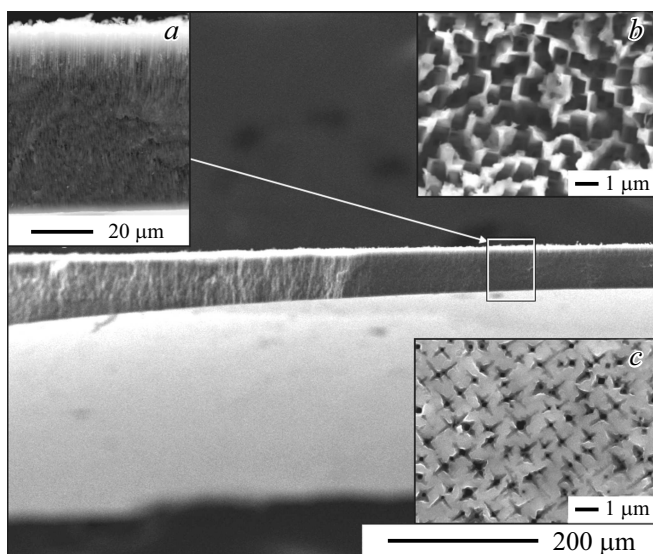


Рис. 3. РЭМ-изображения скола мембраны со сквозными каналами: *a* — увеличенное изображение скола, *b* — вид сверху, *c* — вид снизу.

микропористого кремния. Меняя режимы освещения, можно варьировать толщину микропористого кремния, следовательно, диаметр каналов, формирующихся после экспозиции в щелочи. Пористые слои с данными характеристиками могут быть использованы для создания фильтрующих газопроницаемых слоев.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (номер государственной регистрации проекта 12021600004-7).

Благодарности

В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zh.-Y. Tan, Y.-G. Yuan, H. An, Y. Zou, J.-Ch. Wu, Ch.-Y. Zhan. *J. Alloys Compd.*, **927**, 167055 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167055
- [2] R. Chhasatia, M.J. Sweetman, B. Prieto-Simon, N.H. Voelcker. *Sensors Actuators B: Chem.*, **273**, 1313 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.021

- [3] Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, Г.А. Рогожина, И.М. Жильцов, М.В. Степихова, В.И. Чепурнов. *Фотоника*, **12** (5), 508 (2018). DOI: 10.22184/1993-7296.2018.12.5.508.513
- [4] R. Vercauteren, G. Scheen, J.-P. Raskin, L.A. Francis. *Sensors Actuators A: Phys.*, **318**, 112486 (2021). DOI: 10.1016/j.sna.2020.112486
- [5] R.W. Baker. *Membrane technology and applications* (John Wiley & Sons, N.Y., 2004) p. 301.
- [6] Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов, А.Г. Забродский. *Альтернативная энергетика и экология: междунар. науч. журн.*, **2** (46), 60 (2007).
- [7] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Transport phenomena* (John Wiley & Sons, Inc., USA, 2002) p. 11.
- [8] V. Lehmann, R. Steng, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 11 (2000).
- [9] В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов. *ФТП*, **54** (5), 504 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49269.9340
- [10] J. Park, B. Kim. *Microelectron. Eng.*, **200**, 32 (2018). DOI: 10.1016/j.mee.2018.08.005
- [11] Z.-Y. Tan, Y.-G. Yuan, H. An, Y. Zou, J.-Ch. Wu, Ch.-Y. Zhan. *Surf. Coat. Technol.*, **365**, 109 (2019). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.051
- [12] V. Lehmann. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (10), 2836 (1993).
- [13] M.H. Al Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2) 627 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of channel silicon to create filter layers

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

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

Abstract The features of the formation of porous layers on substrates of low doped silicon of *n*-type conductivity by anodic etching using illumination are considered. The formation of microporous silicon layer on the walls of macropores was found. It is shown that the illumination modes strongly influence the morphological parameters of the obtained layers. After exposure to alkali, macroporous layers with pore diameters up to 550 nm were obtained, which can be used to create filter layers.