

电偶腐蚀法制备多孔硅的研究

Study of Porous Silicon Prepared by Galvanic Corrosion Method

房振乾, 胡 明, 窦雁巍, 宗 杨, 梁继然
(天津大学 电子信息工程学院, 天津 300072)

FANG Zhen-qian, HU Ming, DOU Yan-wei, ZONG Yang, LIANG Ji-ran
(School of Electronic & Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 用电偶腐蚀法制备多孔硅, 主要研究了铂电极的优化制备工艺以及腐蚀条件对多孔硅厚度的影响, 并且结合 SEM, AFM 等测试手段对所制备的多孔硅的表面形貌进行了分析。实验发现, 在相同的腐蚀条件下, 多孔硅的厚度随铂电极的厚度以及铂电极与腐蚀硅片的面积比的增大而增大。

关键词: 多孔硅; 电偶腐蚀法; 腐蚀条件; 厚度; 表面形貌

中图分类号: TN402 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)11-0045-04

Abstract: Porous silicon was prepared by using the galvanic corrosion method. The optimal process of Pt electrode and the effects of etching conditions on the thickness of porous silicon were studied. The surface morphologies of porous silicon were investigated in terms of scanning electron microscope (SEM) and atom force microscope (AFM). The results showed that the thickness of the porous silicon layer will augment with the accretion of the thickness of Pt electrode and the area ratio of Pt electrode to etching silicon substrate in the same etching conditions.

Key words: porous silicon; galvanic corrosion method; etching conditions; thickness; surface morphology

多孔硅最早是 1956 年美国贝尔试验室研究人员 Uhler 在研究硅的电抛光时偶然发现的^[1]。1990 年 Canham 首次报道多孔硅在室温下的发光特性后^[2], 吸引了众多研究者的关注^[3,4]。近几年来, 随着微电子机械系统(MEMS)的不断发展, 出现了制作功能结构层和牺牲层的多孔硅 MEMS 技术^[5,6]。多孔硅材料作为 MEMS 技术的一个分支, 在微机械结构的制作和系统集成方面有其独特的优势和极其广阔的应用前景。多孔硅技术的特点主要表现在以下几个方面:

首先, 多孔硅具有低的热导率(纳米孔硅的热导率可低于 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、大的比表面积(纳米孔硅的内部表面积可达 $600\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-2}$)以及很高的化学活性, 抗屈强度变化范围可以从孔隙率为 20% 时的 83GPa 到孔隙率为 90% 时的 0.87GPa(晶体硅为 160GPa)。多孔硅还具有随湿度变化表现出较大的阻抗和介电常数变化以及可调节的折射率的特性^[7,8]。

其次, 与常规的表面微机械加工和体微机械加工技术相比, 多孔硅技术具有如下优势: 1) 可以制备出厚度更大(可达 100 μm 以上)和机械稳定性更好的多孔硅层; 2) 可以在较低的腐蚀浓度下尽可能短的时间内形成厚的多孔硅层, 从而避免了腐蚀液离子对后序 IC 工艺的污染; 3) 多孔硅技术与标准 IC 工艺完全兼容。

因此, 基于多孔硅技术的特点, 要想实现其在 MEMS 技术中广泛的应用, 简单方便地制备出大厚度、小尺寸, 孔洞均匀的多孔硅将是首先需要解决的研究课题。本工作采用电偶腐蚀法制备多孔硅, 在试验的基础上, 研究了铂电极的优化制备工艺, 同时分析了影响多孔硅厚度的腐蚀工艺条件。

1 电偶腐蚀法制备多孔硅

电偶腐蚀法是一种新兴的多孔硅制备方法^[9], 这种方法的基本依据是原电池理论。其工作示意图如图 1 所示, 在硅基片的一面镀一层金属(一般为铂)作为电极, 硅基片与其背面的金属电极在电解液中相接触组成了原电池。由于硅的原电动势比所用的金属低, 与之接触时会产生原电动势差, 进而产生从金属流向硅基片的电偶电流, 导致硅基片中的正电荷(即空穴)在电场作用下迁移到基片表面并与电解液发生电化学反应, 从而使硅原子从硅基体上脱落, 形成多孔硅。

电偶腐蚀法制备多孔硅工艺过程如图 2 所示。这种方法把化学腐蚀法的设备简单、操作容易以及电化学反应法的腐蚀效率高、厚度大的优点结合起来, 是一种很有发展前途的制备多孔硅的新方法。

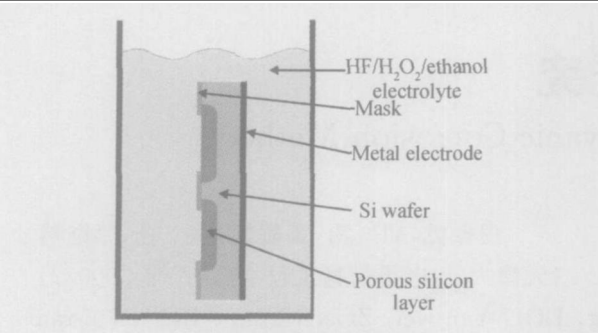


图 1 电偶腐蚀法示意图

Fig. 1 Schematic drawing of galvanic corrosion method

实验采用的硅片为 P+ (100) 双面抛光的硅片, 厚度为 380 μm , 电阻率为 $1\sim 2\times 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。采用磁控溅射的方法在硅片表面沉积铂电极, 然后将其置于 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}=11:1:4:12$ 的腐蚀液中进行腐蚀, 形成多孔硅。

2 结果与讨论

2.1 铂电极的研究

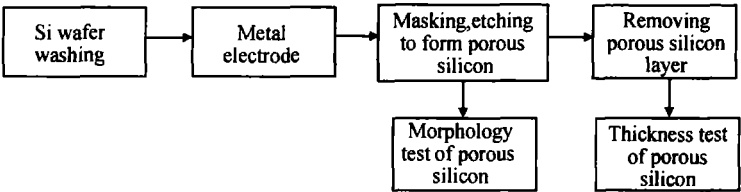


图 2 电偶腐蚀法制备多孔硅工艺过程

Fig. 2 The process of preparing porous silicon by galvanic corrosion method

在电偶腐蚀法制备多孔硅的工艺过程中, 为了能够形成原电池, 需要在硅的一个表面沉积一层 Pt 金属电极。为了增加 Pt 电极的附着力, 在沉积铂电极之前, 首先在硅表面沉积一层钛过渡层, 溅射时间为 5min, 经表面轮廓仪测量, 其厚度大约为 100nm。然后分别溅射 30min 和 60min 的 Pt 电极, 其厚度分别

为 300nm 和 600nm。同时为了对比研究钛过渡层的有效性, 在没有沉积 Ti 过渡层的情况下直接在硅片上溅射了 20min 的 Pt 电极, 其厚度为 200nm。实验条件如表 1 中 1[#], 2[#], 3[#] 样品所示。

腐蚀实验发现, 1[#], 2[#] 样品的铂电极立刻大面积呈丝状快速脱落, 使得实验无法进行; 3[#] 样品的铂电

表 1 不同条件下制备铂电极的实验

Table 1 The experiments of preparing Pt electrode in different conditions

T ransitional layer(Ti)		Electrode(Pt)		Wafer heating/	Phenomenon of etching process	
Sputtering tim e/ min	Thickness/ nm	Sputtering tim e/ min	Thick ness/ nm			
1 #	5	100	30	300	No	Electrode breaking off promptly
2 #	5	100	60	600	No	Electrode breaking off promptly
3 #	Without transitional layer		20	200	No	Electrode breaking off partially
4 #	Without transitional layer		40	400	200	Electrode keeping whole
5 #	Without transitional layer		60	600	200	Electrode keeping whole

极也出现了部分脱落现象。这是因为溅射完 Ti 过渡层后再溅射 Pt 电极的时候, 由于溅射的原子能量较大, 使得一部分 Ti 在溅射后会迁移到 Pt 的表面, 使得后溅射的 Pt 金属膜不能完全覆盖下面的 Ti 过渡层, 在腐蚀过程中 Ti 可以透过 Pt 电极而与氢氟酸进行反应, 从而导致 Pt 电极的全面脱落。而 3[#] 样品中由于溅射 Pt 电极的时间较短, 金属膜的厚度较小, 因而还没有形成足够致密的可以完全覆盖硅基片的 Pt 电极, 因此在腐蚀过程中没有被完全覆盖的硅基片与腐蚀液反应造成 Pt 电极的部分脱落。

因此, 预先溅射钛过渡层对于改善铂电极的性能并不起作用, 影响铂电极性能的关键因素在于其能否完全覆盖硅片表面。取消钛过渡层, 而在硅基片上直接溅射厚一些的 Pt 电极。为了加大 Pt 电极的厚度, 增加溅射时间至 40min 和 60min, 其厚度增加到了 400nm 和 600nm。同时为了改善铂电极与硅片间附着力, 在溅射的过程中, 硅基片加热到 200 $^{\circ}\text{C}$ 的恒定温度。实验条件见表 1 中 4[#] 和 5[#] 样品。实验发现, 4[#] 硅片进入腐蚀液后在硅表面立即出现气泡, 但并不十分剧烈, 腐蚀 20min 电极保存完好; 在腐蚀 5[#] 硅片的过程中, 气泡量比 4[#] 样品要多的多, 腐蚀速度快, 腐蚀 20min 后电极同样保持完好。不难发现 5[#] 样品的腐

蚀速率明显快于 4[#] 样品。这说明只有制备的 Pt 电极足够致密且附着性良好, 才能够符合电偶腐蚀法制备多孔硅的工艺要求。

2.2 腐蚀条件对多孔硅厚度的影响

由电偶腐蚀理论^[10]可知, 原电池中的腐蚀电流 I_g 为:

$$I_g = (E_c - E_a) / (R_a + R_c + R_s + R_m)$$

式中: E_c , E_a 分别为阴极和阳极的开路电压; R_c , R_a 为阴极和阳极的电阻值; R_s 是电解液的电阻值; R_m 是指阴极与阳极间的接触电阻值。

通过上述公式可以从理论上计算出电偶腐蚀法制备多孔硅的腐蚀电流的数值, 其数值的改变会对多孔硅的形成产生很大影响。硅与 Pt 形成原电池 E_c 与 E_a 不变; 对于一定配比的电解液, 其电阻值 R_s 不变; 作为电偶阳极的硅片, 当掺杂浓度确定后, 其电阻值 R_a 一定; Pt 电极的薄膜厚度影响着阴极电阻值 R_c 以及阴极与阳极间的接触电阻值 R_m 。因此, 改变 Pt 电极的厚度值便可以改变腐蚀电流的大小, 也就会对腐蚀速率产生影响。

由于铂电极膜层较薄时, 薄膜可能不连续, 阴极电阻值 R_c 和接触电阻值 R_m 都较大, 腐蚀电流就小, 腐蚀速率降低; 当膜层增大形成连续薄膜时, Pt 电极材料能够更有效的覆盖硅片, 使得 R_c 和 R_m 电阻值降低, 腐蚀电流变大, 提高了腐蚀速率。因此, 在相同的腐蚀时间内, 随铂电极厚度的增大所制备的多孔硅层的厚度也将会变大。实验发现, 对于铂电极厚度为 200nm 的 3[#] 样品在腐蚀液中腐蚀 20min 得到的多孔硅层厚度约 20 μm, 当电极厚度增大到 400nm 时(4[#] 样品), 可得到 30 μm 厚的多孔硅层, 而当电极厚度继续增大到 600nm 时(5[#] 样品), 腐蚀出的多孔硅层厚度在 40 μm 以上。实验结果与理论很好的相符合。

上述实验是在腐蚀硅片面积不变的情况下进行的, 改变 Pt 电极的厚度, 腐蚀电流的大小就会随之改变, 从而也就改变了腐蚀电流密度。而对于具体厚度的 Pt 电极, 在一定的腐蚀条件下, 腐蚀电流是一定的, 通过增大 Pt 电极与腐蚀区域的面积比也是一个增大腐蚀电流密度的有效方法。实验中选择耐氢氟酸腐蚀性较好的负性光刻胶作为掩模材料, 制作掩模^[11]。通过改变 Pt 电极与暴露硅片的面积比: 相对增大 Pt 电极的面积, 减小腐蚀区域的面积, 从而使腐蚀电流密度变大, 提高了腐蚀速率。以 4[#] 样品为例, 腐蚀时间均为 20min, Pt 电极与腐蚀硅片的面积比与多孔硅厚度的关系如图 3 所示。

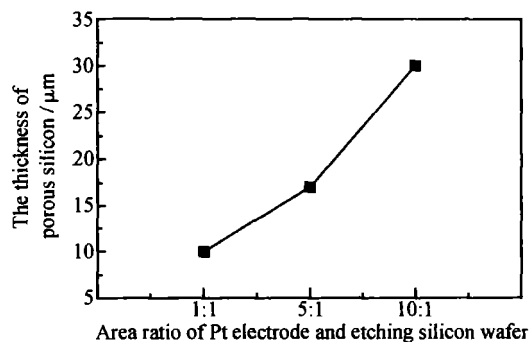


图 3 Pt 电极与腐蚀硅片的面积比值与多孔硅厚度的关系

Fig. 3 The effects of area ratio of Pt electrode and etching silicon substrate on the thickness of porous silicon

可见, Pt 电极与暴露的硅片面积之比不同, 得到的多孔硅厚度亦不相同。铂电极的相对面积越大, Pt 与硅之间的腐蚀电流密度越大, 腐蚀的速率便越快, 相同条件下得到的多孔硅层越厚。面积比为 10:1 时, 得到的多孔硅的厚度最大为 30 μm。

2.3 表面形貌分析

多孔硅的表面形貌在硅基器件的制作工艺中有着重要的意义, 因为作为薄膜器件的基底要求有一定的平整度, 多孔硅孔洞的大小以及表面的凹凸性会影响器件以及电路在多孔硅基底上的附着力和电学特性, 而且多孔硅的导热特性和机械强度性能亦与其表面形貌有关。

图 4 为 4[#] 和 5[#] 样品(腐蚀 20min) 的场发射表面形貌图。由图可知 4[#] 样品多孔硅的孔径明显比 5[#] 样品的要大许多, 平均尺寸在 45nm 左右。而 5[#] 样品相比较来说表面较平整, 孔径尺寸也较小, 在 10~20nm 范围, 孔洞分布也比较均匀, 孔壁很薄, 约为十几个纳米左右。

为了研究电偶腐蚀法制备多孔硅更细微的表面结构, 对 4[#], 5[#] 多孔硅样品进行了原子力显微镜的表面形貌分析。并分别对这两个样品的孔径尺寸分布进行了表征。图 5 是 4[#] 和 5[#] 多孔硅样品的原子力显微镜表面形貌三维图像对比图, 可以看出 4[#] 多孔硅的表面不是十分平整, 但是通过增加 Pt 电极的厚度, 5[#] 多孔硅样品的表面比较平整均匀。图 6 所示为两个样品的孔径尺寸分布的原子力显微镜分析。可见 4[#] 样品孔径尺寸分布不均匀, 不同部位的孔径尺寸相差很大(任意取三个位置测量的孔径尺寸分别为 47, 16, 30nm), 而 5[#] 样品任意取三个位置测量的孔径尺寸分别为 16, 17, 17nm, 其孔径尺寸均匀一致, 而且普遍小于 4[#] 样品的孔径尺寸。可见在相同的腐蚀时间内, 增加 Pt 电极厚度对改善多孔硅表面孔洞的均匀性有一定的作用, 且电极厚度越大, 多孔硅层孔径尺寸越小。

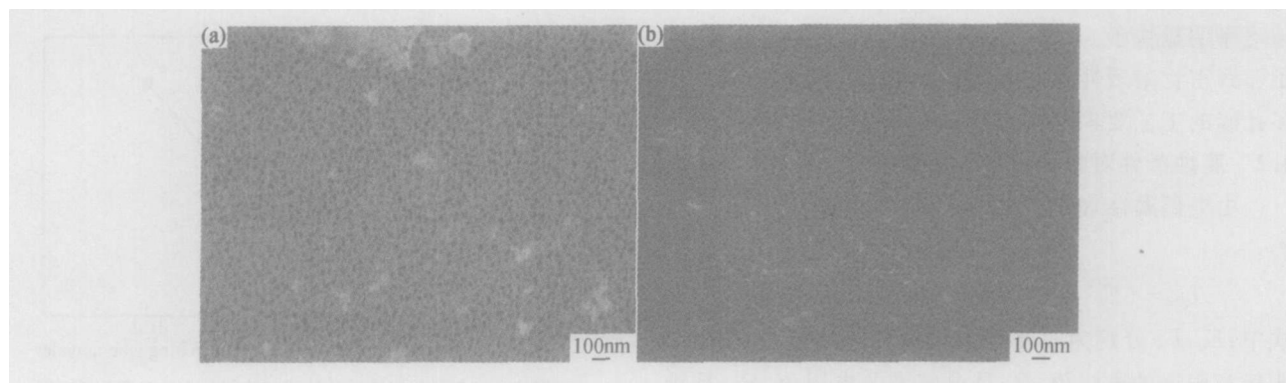


图 4 电偶腐蚀法制备的 4# (a) 和 5# (b) 多孔硅样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of 4# (a) and 5# (b) porous silicon samples prepared by galvanic corrosion methode

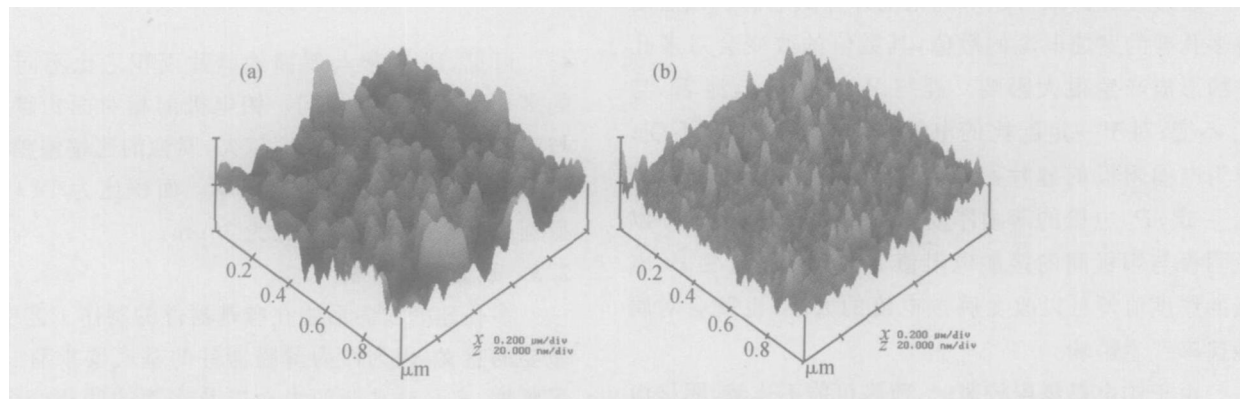


图 5 电偶腐蚀法制备的 4# (a) 和 5# (b) 多孔硅样品的 AFM 表面形貌图

Fig. 5 AFM images of 4# (a) and 5# (b) porous silicon samples prepared by galvanic corossion methode

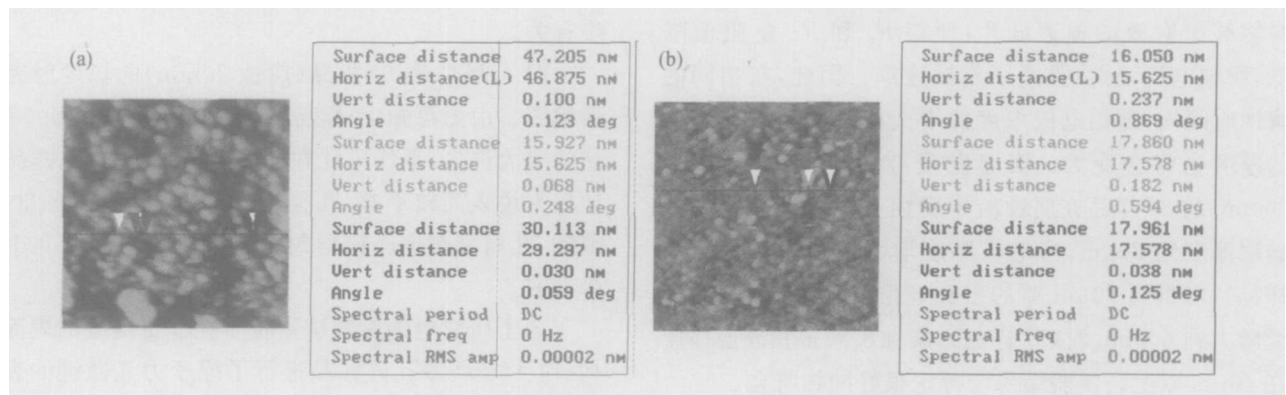


图 6 电偶腐蚀法制备的 4# (a) 和 5# (b) 多孔硅样品孔径尺寸分布图

Fig. 6 Size distribution of 4# (a) and 5# (b) porous silicon samples prepared by galvanic corrosion methode

3 结论

- (1) 采用电偶腐蚀法制备的多孔硅具有腐蚀速率快、孔径尺寸均匀且表面形貌规整等特点, 是制备在 MEMS 中应用的多孔硅较理想的方法。
- (2) 铂电极的优化制备工艺应该是所制备的 Pt 电极要足够致密以便完全覆盖硅基片且与硅基片附着性良好。
- (3) 在相同的腐蚀条件下, 所制备的多孔硅的厚度受到铂电极的厚度以及 Pt 电极与腐蚀硅片的面积比

的影响。随着 Pt 电极厚度的增加, 腐蚀电流增大, 提高了腐蚀速率; 在 Pt 电极厚度一定的条件下, 腐蚀电流基本不变, 则可以通过改变 Pt 电极与腐蚀硅片的面积比来提高腐蚀电流密度, 从而提高腐蚀速率。

(4) 通过合理的控制铂电极的厚度及其与腐蚀硅片的面积比可以在不同的腐蚀时间下制备所需厚度的多孔硅层, 为今后更深入研究多孔硅在 MEMS 中的应用奠定了基础。

(下转第 52 页)

中有液滴出现,当液滴尺寸超过一定尺寸时,被射流吹走,且液滴流失过程是连续的。

C/C 材料在交流电弧加热器射流中得到的谱线,如图 8,9 所示。可以看出,烧蚀产物主要为 $\text{CO}^{[6]}$,CN 及 C 的升华产物含量低,混杂 C/C 复合材料气态烧蚀产物与 C/C 烧蚀产物基本一致,主要是 CO,没有发现金属的气态产物存在,可见金属的引入并没有造成烧蚀产物的明显变化,细微的差别主要反应在谱线强度的不同,并没有新产物的出现。

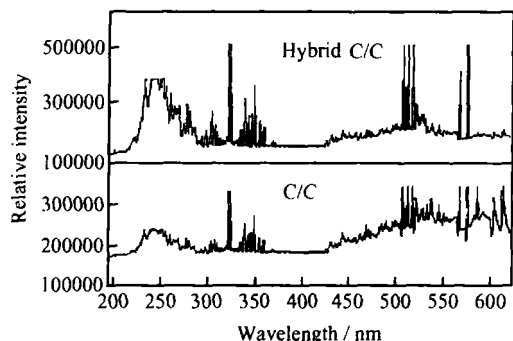


图 8 电弧加热器射流作用下 C/C 和混杂 C/C 烧蚀产物
Fig. 8 Spectrum of C/C and hybrid C/C
ablated in plasma of arc heater

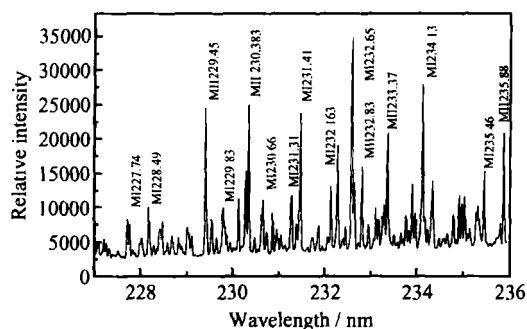


图 9 电弧加热器射流作用下混杂 C/C 烧蚀产物
Fig. 9 Spectrum of hybrid C/C ablated in plasma of arc heater

4 结论

利用以星型交流电弧加热器为核心的地面模拟系统,通过发射光谱实时诊断系统、材料表面烧蚀温度测量装置和图像监控系统一起构成了碳基复合材料烧蚀过程原位在线检测系统,首次全面获取了模拟环境下材料相应的重要信息过程,为碳基复合材料烧蚀机理研究和材料评价优选等工作提供依据。

参考文献

- [1] A C, B M, ., 1993.
- [2] 卡拉捷耶夫 A C, 米罗诺夫 R M, 斯维尔丘克 H C. 等离子体发生器[M]. 左光, 阎喜勤, 毛国良, 译. 北京: 机械工业出版社. 1993.

- [3] 张巍, 孟松鹤, 张博明, 等. 防热材料高温烧蚀发射光谱检测[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34: 113- 116.
- [4] 姜贵庆, 刘连元. 近代空气动力学丛书-高速气流传热与烧蚀热防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [5] 姜贵庆, 李鸿权. 热化学烧蚀理论及其应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35: 139- 144.
- [6] 张巍, 张博明, 孟松鹤, 等. 碳基复合材料等离子火炬高温烧蚀性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34: 108- 113.

收稿日期: 2005-09-21; 修订日期: 2006-05-20

作者简介: 张冬梅(1971-), 女, 博士研究生, 从事复合材料领域的研究工作, 联系地址: 上海市闵行区华宁路 191 弄 184 号 401 室(200240)。

(上接第 48 页)

参考文献

- [1] UHLIR A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. Bell Syst Tech, 1956, 35: 333- 347.
- [2] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(9- 10): 1046- 1048.
- [3] LONI A, SIMONS A J, COX T I, et al. Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency than 0.1% under CW operation[J]. Electronics Letters, 1995, 31(15): 1288- 1289.
- [4] CANHAM L T, COX T I, LONI A. Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology[J]. Applied Surface Science, 1996, 102: 436- 441.
- [5] D CSO CS, VAZSONYIE, ADAM M, et al. Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation [J]. Sensors and Actuators, 1997, A60(1- 3): 235- 239.
- [6] KRONAST W, M LLER B, SIEDEL W, et al. Single-chip condenser microphone using porous silicon as sacrificial layer for the air gap[J]. Sensors and Actuators, 2001, A87(3): 188- 193.
- [7] STEINER P, LANG W. Micromachining applications of porous silicon[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1- 2): 52- 58.
- [8] CANHAM L. Properties of Porous Silicon[M]. London: INSPEC, 1997. 221- 247.
- [9] ALEXANDRA S, JORG S, WOLFGANG B. New porous silicon formation technology using internal current generation with galvanic elements[J]. Sensors and Actuators, 2001, A92: 394- 399.
- [10] GUANGLING SONG, BIRGIR JOHANNESSON, SARATH HAPUGODA, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc[J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 955- 977.
- [11] ASHRUF C M A, FRENCH P J, BRESSERS P M M C, et al. Galvanic porous silicon formation without external contacts[J]. Sensors and Actuators A, 1999, 74(1- 3): 118- 122.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60371030, 60071027); 天津市自然科学基金项目(023603811)。

收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-05-15

作者简介: 房振乾(1976-), 男, 博士, 主要从事薄膜电子材料与 MEMS 器件的研究, 联系地址: 天津大学电子信息工程学院(300072)。