

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.382

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ
НА МАКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ**

А.Л. ДОЛГИЙ, А.А. КЛЫШКО, В.П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 21 августа 2008*

Методом электрохимического анодирования кремниевых подложек в растворе фтористоводородной кислоты получены слои макро- и мезопористого кремния. Электрохимическим методом на пористый кремний были осаждены слои никеля. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура полученных образцов. Исследована кинетика роста слоев никеля на мезопористом кремнии различной пористости.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, пористый кремний, сканирующая электронная микроскопия, электрохимическое осаждение, никель.

Введение

Электрохимическое осаждение металлов в пористый кремний является простым, но достаточно эффективным способом получения различных композитных структур [1–3]. Свойства таких структур могут варьироваться в широких пределах благодаря возможности изменять как режимы электрохимического осаждения металлов, так и структуру пористого кремния. Известно, что, изменяя режимы пористого анодирования кремния, можно получать образцы макро-, мезо- и нанопористого кремния с различной структурой пор в зависимости от типа проводимости и уровня легирования исходного монокристалла кремния. В макропористом материале диаметр каналов пор составляет более 50 нм, в мезопористом — от 2 до 50 нм и в нанопористом кремнии — менее 2 нм. Кроме диаметра может отличаться и форма каналов пор. Определяющее влияние на форму каналов пор пористого кремния оказывает ориентация исходного монокристалла кремния. На монокристаллах с ориентацией (100) поры макро- и мезопористого материала имеют преимущественно цилиндрическую форму и направлены строго вертикально от поверхности в глубину монокристалла. Макро- и мезопористый кремний, сформированный на монокристаллах с ориентацией (111), характеризуется древовидной формой пор. Нанопористый кремний имеет губчатую структуру. Легко понять, что структура пористого кремния должна оказывать существенное влияние как на процесс заполнения металлом внутреннего пространства каналов пор, так и на осаждение металла на внешней поверхности пористого материала. Несмотря на очевидный научный интерес и практическую значимость, процесс электрохимического осаждения металлов в пористый кремний изучен еще не достаточно хорошо для его успешного широкого применения.

В настоящей работе исследованы особенности электрохимического осаждения никеля на образцы макро- и мезопористого кремния, которые характеризуются значительным различием в величине диаметров пор. Пористый кремний, металлизированный никелем, представляет интерес для создания активных слоев бета батарей и мембран миниатюрных топливных элементов.

Экспериментальная часть

Для получения образцов макропористого кремния использовали кремниевые пластины марки КДБ-12 с ориентацией (100), и диаметром 100 мм. Пластины были вырезаны из монокристаллических слитков, выращенных методом Чохральского. Пластины подвергались химической обработке в перекисно-аммиачном растворе, сушились на центрифуге и затем разрезались на квадратные образцы размером 3×3 см. Для проведения электрохимических процессов использовалась фторопластовая ячейка с активной областью обработки в виде круга площадью 2 см². Контакт к обратной стороне образцов обеспечивался графитовым электродом. В качестве вспомогательного электрода использовалось кольцо из платиновой проволоки. Перед электрохимическим анодированием с образцов кремния удалялся естественный оксид в 5%-ном водном растворе фтористоводородной кислоты (HF). Слои макропористого кремния толщиной 20 мкм и пористостью 45% формировались методом электрохимического анодирования в 8%-ном растворе фтористоводородной кислоты в диметилсульфоскиде (ДМСО). Для получения образцов мезопористого кремния использовались кремниевые пластины КЭС-0,01 с ориентацией (100) и диаметром 100 мм. Слои пористого кремния формировались электрохимическим анодированием в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты состава 1:3:1=HF:H₂O:(CH₃)₂CHOH.

Слои никеля осаждались на пористый кремний из водного электролита состава 0,6 М NiSO₄·7H₂O+0,3М Н₃ВО₃ в гальваностатическом режиме при плотности тока 10 мА/см². Осаждение никеля проводилось в течение 45 мин. Электрохимическая ячейка дополнительно освещалась для генерации в кремнии носителей заряда для протекания реакции осаждения. Этот режим был подобран нами экспериментально в серии предварительных экспериментов и позволял получать блестящие слои никеля на монокристаллическом кремнии.

Для исследования структуры полученных образцов на основе макропористого кремния верхний слой никеля был стравлен в селективном травителе для никеля, а пористый кремний — в разбавленном водном растворе КОН. После этого образцы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi-4800.

Для мезопористого кремния было проведено четыре серии экспериментов. В первой серии экспериментов были получены контрольные образцы со слоями пористого кремния с пористостями от 40 до 70% и толщиной 1 мкм. В данных режимах анодирования пористость слоя ПК прямо пропорциональна плотности тока анодирования. На контрольной серии были изменены изменения веса образцов вследствие формирования ПК. Точность измерения веса была не хуже 0,01 мг, что обеспечивалось использованием особо точных микроаналитических весов марки Sartorius CP225D. Во второй серии экспериментов на образцы монокристаллического кремния осаждался слой никеля в течение разного времени: 16, 32 и 64 с. В третьей серии экспериментов на слой пористого кремния толщиной 1 мкм и пористостью 55% осаждался слой никеля в течение разного времени: от 16, 32 и 64 с. В четвертой серии экспериментов никель осаждался в течение 64 с на слои ПК с пористостями 40–70% и толщиной 1 мкм.

Образцы из серий 2–4 взвешивались дважды — до и после осаждения никеля. Затем половина каждого образца защищалась маской из фоторезиста AZ-9260. Фоторезист задубливался при температуре 100°C в течение 30 мин. Незащищенный слой никеля стравливался химически в селективном травителе Н₃РО₄:ННО₃:СН₃СООН:Н₂О=2:2:7:5 при температуре 30°C. После этого фоторезистивная маска удалялась в ацетоне. Толщина слоя никеля измерялась на травленной границе пленки никеля с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Структура образцов на основе мезопористого кремния была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi-4800.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии поверхности и скола образца макропористого кремния, металлизированного никелем. Перед анализом на сканирующем электронном микроскопе было проведено селективное удаление слоя никеля с поверхности пористого кремния и затем селективное травления кремния между порами. Макропористый кремний имел вертикальные цилиндрические поры диаметром 1–2 мкм и длиной около 20 мкм. Получение такой

достаточно однородной структуры макропор связано с использованием электролита, содержащего в качестве растворителя такое вязкое органическое вещество, как ДМСО. Как видно из представленных на рис. 1 фотографий, стенки каналов пор покрыты равномерным слоем никеля толщиной 0,3–0,4 мкм. Осаждение никеля проходило по всей поверхности каналов пор пористого слоя, и в результате удалось получить трубки никеля, встроенные в матрицу пористого кремния. Диаметр полученных трубок никеля составляет 1–2 мкм, а толщина стенок 0,3–0,4 мкм. Такому конформному осаждению никеля на стенки пор способствовало освещение образца во время проведения осаждения, что вызывало генерацию носителей заряда во всем объеме пористого слоя. Принимая во внимание недавно опубликованные данные [4] о возможности получения слоев макропористого кремния толщиной 150–200 мкм, мы планируем получить трубки никеля с большим аспектным соотношением диаметр/длина. У нас нет оснований ожидать принципиальных ограничений на заполнение каналов пор макропористого материала никелем, поскольку задачи такого рода были решены для сверхтолстых слоев пористого оксида алюминия с диаметрами каналов пор менее 0,5 мкм [5].

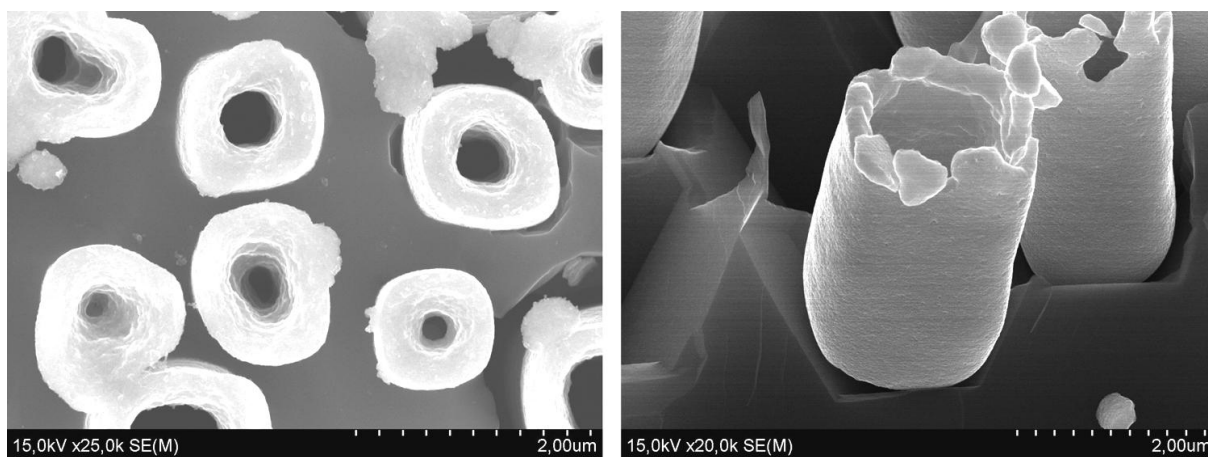


Рис. 1. Микрофотография поверхности (слева) и скола (справа) образца после удаления поверхностного слоя никеля и травления матрицы пористого кремния

Что касается мезопористого кремния, то задача глубокого осаждения никеля в каналы пор такого пористого материала оказалась более трудной для решения. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости роста слоев никеля, осаждаемых в одинаковом режиме на монокристалл кремния и пористый кремний. Хорошо видно, что толщина слоя никеля линейно зависит от времени осаждения. Вместе с тем толщина слоя никеля на пористом кремнии на 45–50 нм меньше толщины слоя никеля на монокристалле кремния на всем интервале времен осаждения.

На рис. 3 приведена зависимость толщины слоя никеля на поверхности образцов от пористости пористого кремния. Эта зависимость также линейна и с увеличением пористости толщина слоя никеля на поверхности мезопористого кремния уменьшается. Уменьшение толщины слоя никеля на пористом кремнии относительно толщины слоя никеля на монокристалле кремния на рис. 3 обозначено как Δh . Видно, что этот параметр увеличивается с увеличением пористости мезопористого кремния.

Взвешивание образцов показало, что на все образцы пористого кремния независимо от их пористости было осаждено одинаковое количество никеля, равное $0,39 \pm 0,01$ мг. Кроме того, было установлено, что при осаждении никеля на пористый кремний выход по току достигает 100%, в то время как при осаждении на монокристалл кремния выход по току составляет 82%.

Полученные данные позволяют предположить, что, в отличие от макропористого кремния, при осаждении на мезопористый материал никель заполняет только часть внутреннего пространства пор, а основная масса никеля осаждается на поверхность пористого кремния. Если принять объемную плотность никеля на пористом кремнии равной объемной плотности никеля на монокристалле (для времени осаждения 64 с объемная плотность никеля составляет $7,3 \text{ г/см}^3$), то можно оценить по массе количество никеля, осажденное в пространство каналов

пор. Результаты этих оценок представлены на рис. 4 из которого видно, что с увеличением пористости пористого кремния практически линейно увеличивается масса никеля, осаждающегося в пространство пор. Подобное осаждение никеля может поясняться моделью, представленной на рис. 5. При увеличении пористости пористого кремния увеличивается диаметр каналов пор, т.е. возрастает объем пространства пор, куда может осаждаться никель. Чем выше пористость, тем больше никеля осаждается в пространство пор и тем позднее никель начнет осаждаться на поверхность пористого кремния.

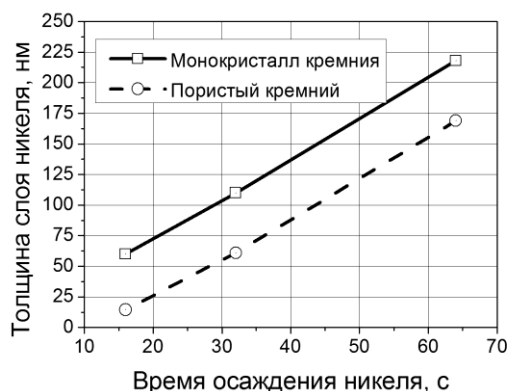


Рис. 2. Зависимость толщины слоя никеля от времени осаждения

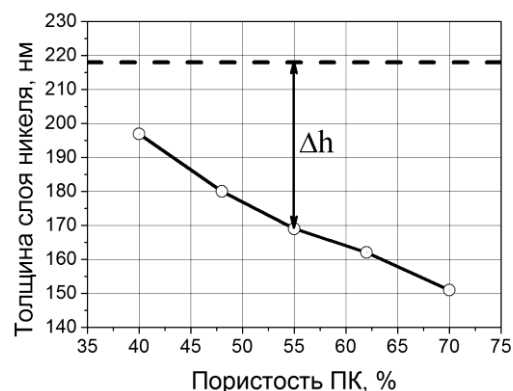


Рис. 3. Зависимость толщины слоя никеля от пористости пористого кремния. Горизонтальная пунктирная линия — толщина слоя никеля, осажденного на монокристалл кремния. Δh — уменьшение толщины слоя никеля на пористом кремнии по отношению к монокристаллу кремния

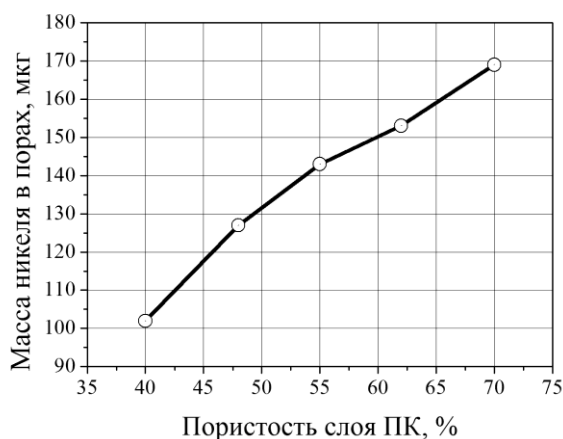


Рис. 4. Зависимость массы никеля, осажденного в пространство пор, от пористости мезопористого кремния

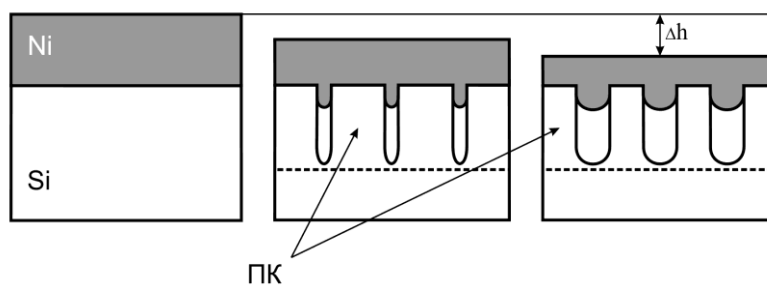


Рис. 5. Модель осаждения никеля на мезопористый кремний

Результаты структурных исследований сколов образцов мезопористого кремния показали, что никель незначительно проникает в пространство пор (рис. 6). Осаждение сначала происходит в их верхней части, затем входные отверстия каналов пор закрываются никелем и дальнейший рост никеля происходит только на поверхности образца. Данный эффект, по всей видимости, связан с величиной диаметра каналов пор мезопористого кремния, которая не превышает 60 нм даже в высокопористом материале. Это приводит к диффузионным ограничениям на проникновение электролита, содержащего ионы никеля, в пористый слой. В случае макропористого кремния такое диффузионное ограничение не наблюдается. Кроме того, поскольку образцы мезопористого кремния сформированы на сильнолегированных монокристаллах n^+ -типа проводимости, то это снимает ограничения, связанные с недостатком электронов в толще образца пористого кремния, и осаждение никеля может начинаться на дне пор, а не в приповерхностном слое. Для решения задачи заполнения никелем каналов пор мезопористого кремния должны быть применены подходы, стимулирующие проникновение электролита в каналы пор. Возможными решениями являются использование ультразвука, добавление в электролит поверхностно-активных веществ. В настоящее время нашей группой ведутся исследования по этим направлениям.

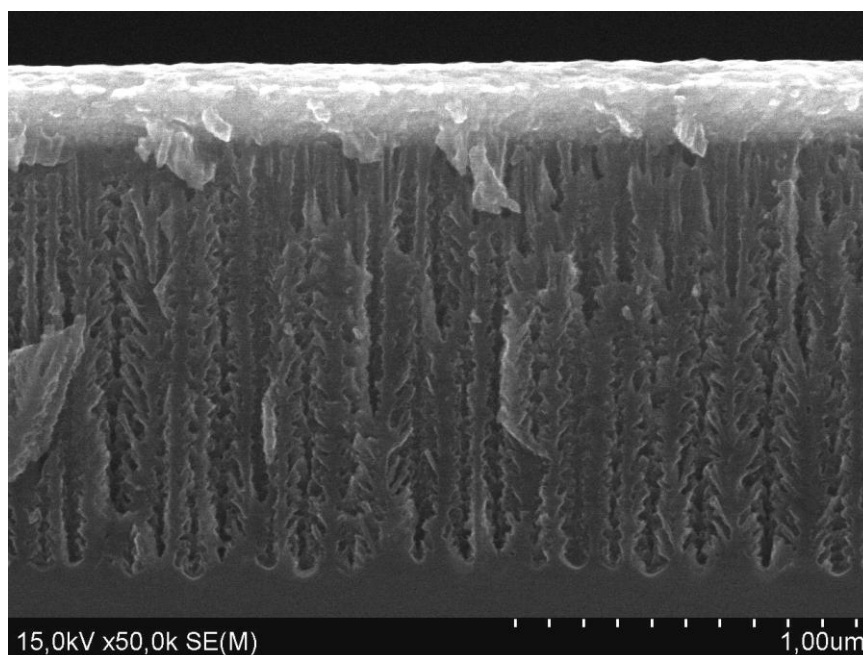


Рис. 6. Скол образца со слоем никеля на мезопористом кремнии

Выводы

Методом электрохимического осаждения получены структуры, содержащие микротрубки никеля в макропористом кремнии с большим геометрическим соотношением длина/диаметр (до 20). Показано, что осаждение никеля электрохимическим методом в мезопористый кремний на глубину более 1 мкм затруднено. Формирование слоя никеля в мезопористом кремнии происходит на поверхности образца. Для осаждения никеля в пространство пор, вероятно, требуются дополнительные меры, такие как введение поверхностно-активных веществ в электролит, использование ультразвуковой стимуляции и др.

Авторы выражают благодарность академику В.А. Лабуну за постоянное внимание к данной работе, В. Цыбульскому за проведение структурных исследований и М. Балукани за полезные дискуссии.

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL ON MACRO- AND MESOPOROUS SILICON

A.L. DOUHI, A.A. KLYSHKO, V.P. BONDARENKO

Abstract

Layers of macro- and mesoporous silicon have been obtained by electrochemical anodization of silicon substrates in HF solution. Layers of nickel have been electrochemically deposited on porous silicon. Structure of samples has been examined with help of scanning electron microscopy. Kinetics of growth of nickel layers on mesoporous silicon with difference of porosity values has been investigated.

Литература

1. Rumpf K., Granitzer P., Pöhl P., *et al.* // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 716.
2. Granitzer P., Rumpf K. Pöhl P., *et al.* // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 310. P. 838.
3. Ogata Y.H., Kobayashi K., Motoyama M. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2006. Vol. 10. P. 163.
4. Xu C., Zhang X., Tu K.-N., Xie Y. // J. of the Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, No. 3. P. 170.
5. Inguantaa R., Buteraa M., Sunseria C., Piazza S. // Appl. Surface Science. 2007. Vol. 253, No. 12. P. 5447.