

# 双槽电化学腐蚀法制备介孔硅的热导率\*

房振乾<sup>†</sup> 胡明 张伟 张旭瑞 杨海波

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

**摘要:** 提出了一个基于有效介质理论分析介孔硅层传热机理的理论模型, 对影响介孔硅有效热导率的因素包括孔隙率、硅的恒容热容和硅的声子平均自由程进行了理论分析, 得出用于计算介孔硅有效热导率的计算公式. 采用双槽电化学腐蚀法制备孔隙率分别为 62% 和 79% 的介孔硅, 微喇曼光谱技术测量所制备的介孔硅的热导率为 8.315 和 0.949 W/(m·K). SEM 分析表明, 孔隙率为 62% 和 79% 的介孔硅的平均特征尺寸分别为 10nm 和 5nm. 应用计算介孔硅有效热导率的公式, 得到孔隙率为 62%, 平均特征尺寸为 10nm 和孔隙率为 79%, 平均特征尺寸为 5nm 的介孔硅层的有效热导率理论值为 10.753 和 1.035 W/(m·K). 研究分析表明, 理论计算与所获得的实验数据一致. 介孔硅极低的热导率使其作为一种良好的热绝缘材料有望广泛应用于微传感器和微电子机械系统中.

**关键词:** 理论模型; 介孔硅; 微喇曼光谱; 有效热导率; 微传感器; 微电子机械系统

**PACC:** 9240C; 4410; 7430E

**中图分类号:** TN402

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)03-0420-05

## 1 引言

多孔硅就其孔径尺寸来说可以分为三种类型, 即大孔硅、介孔硅和纳米孔硅. 大孔硅的孔径尺寸为 0.1~100 $\mu\text{m}$ , 多呈孔状结构; 介孔硅的孔径尺寸在 5~100nm 之间, 呈现明显的柱状结构; 纳米孔硅的孔径尺寸则在 1~5nm 左右, 由随机分布的纳米尺度的硅微晶粒组成, 呈现一种海绵状结构. 多孔硅由于其特殊的结构、电学和光学特性使得其在 SOI<sup>[1]</sup>, 微传感器<sup>[2~4]</sup> 和微电子机械系统<sup>[5~8]</sup> 中得到了广泛应用.

在需要较高温度工作的微热传感器和微电子机械系统中, 器件操作的先决条件是热损失的最小化. 但是随着微器件尺寸的减小, 微器件与基底的热传导成为主要的热损失. 因此, 为了有效降低热损失, 必须采用更合理的器件设计或选用新材料.

目前, 要实现微器件或微系统的热绝缘可以有两种方法: 一种是通过体硅微机械加工技术实现<sup>[9]</sup> 薄的硅微结构如高热阻性能的膜或悬臂结构, 但这种结构的机械稳定性不够高; 另一种则可以采用其他热导率比较低的材料如石英<sup>[10]</sup>、聚合物膜<sup>[11]</sup> 等, 但这些材料与 IC 工艺不兼容. 由于多孔硅具有比单晶硅低 2 到 3 个数量级<sup>[12]</sup>, 与 SiO<sub>2</sub> 相接近甚至更低的热导率(可低至 1W/(m·K)), 良好的机械性能和与传统 IC 工艺相兼容性, 可以很好地解决

这些问题, 因此采用多孔硅作为绝热层可以获得快速的温度响应和较低的热损耗, 从而大大提高系统的稳定性和可靠性.

本文主要探讨多孔硅的传热机理, 提出了一种基于有效介质理论分析介孔硅层热导率的理论模型, 对影响介孔硅有效热导率的因素进行了理论分析, 得出用于计算介孔硅有效热导率的计算公式, 揭示了介孔硅层热导率与硅基底热导率间的巨大差异. 对采用微喇曼光谱技术测量介孔硅的热导率的实验数据与理论计算结果进行了分析研究.

## 2 介孔硅热导率的理论模型

Gesele 等人<sup>[13]</sup> 假定在介孔硅层的热传导只发生在硅晶粒上, 而不通过气孔进行, 依据有效介质理论<sup>[14]</sup> 提出介孔硅的有效热导率  $\lambda_{\text{meso-PS-eff}}$  的计算公式如下:

$$\lambda_{\text{meso-PS-eff}} = fg_0\lambda_{\text{Si-eff}} \quad (1)$$

其中  $f$  表示孔隙率为  $P$  的介孔硅中的固相体积分数,  $f = (1 - P)$ ;  $g_0$  是渗透系数, 其表征对热传导有贡献的固相互连分数,  $g_0 = (1 - P)^2$ ;  $\lambda_{\text{Si-eff}}$  是硅的有效热导率.

基于量子力学的声子扩散模型, 硅的热导率  $\lambda_{\text{Si}}$  表示为:

$$\lambda_{\text{Si}} = \frac{1}{3} \rho C_v v \Lambda \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金(批准号:60371030,60071027)和天津市自然科学基金(批准号:023603811)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhqfang@gmail.com

2006-06-20 收到, 2006-11-06 定稿

其中  $\rho$  是硅的密度,  $\rho = 2280 \text{ kg/m}^3$ ;  $C_v$  是硅的恒容热容;  $v$  是声子平均速度,  $v = 6562 \text{ m/s}$ ;  $\Lambda$  是硅的声子平均自由程。

由(2)式可见, 硅的热导率  $\lambda_{\text{Si}}$  由硅的恒容热容  $C_v$  和硅的声子平均自由程  $\Lambda$  决定。

由德拜的量子热容理论可知, 硅的恒容热容  $C_v$  由温度决定, 与硅的德拜温度间存在着很大的联系。当温度远远高于硅的德拜温度时 ( $T \gg \Theta_{\text{D, Si}} = 645 \text{ K}$ ), 硅的恒容热容  $C_v$  为一常数,  $C_v = 3R = 24.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ; 当  $T \ll \Theta_{\text{D, Si}}$  时, 恒容热容  $C_v$  的表达式为:

$$C_v = \frac{12\pi^4 R}{5M} \left( \frac{T}{\Theta_{\text{D, Si}}} \right)^3 \quad (3)$$

式中  $R$  为气体常数,  $R = 8.3144 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ;  $M$  是硅的摩尔质量,  $M = 28.09 \text{ g/mol}$ 。

硅的声子平均自由程  $\Lambda$  主要由它们的碰撞过程决定, 并密切地依赖于温度, 其表达式为:

$$\Lambda_{\text{Si}} = \exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8} \quad (4)$$

式中  $\Lambda$  的单位为  $\text{m}$ ;  $\eta$  为  $2 \sim 3$  之间的常数。

当  $T \gg \Theta_{\text{D, Si}}$  时, 随温度升高, 硅的声子平均自由程  $\Lambda$  减小, 此时其与温度成反比; 当  $T \ll \Theta_{\text{D, Si}}$  时, 硅的声子平均自由程  $\Lambda$  将迅速增大, 并最终被晶体的尺寸所限制, 为一恒定值。

当硅的平均特征尺寸  $r_{\text{cr}}$  小于单晶硅的  $273 \text{ K}$  声子平均自由程 ( $\Lambda = 43 \text{ nm}$ ) 时, 硅晶体中的热传导就不再符合经典的 Fourier 导热定律 ( $r_{\text{cr}} \gg 43 \text{ nm}$ )。此时, 晶粒内没有声子散射现象, 声子散射只在边界处发生, 在两个相对的边界处, 声子传输具有弹道的特性, 必须考虑声子的有效平均自由程  $\Lambda_{\text{eff}}^{[15, 16]}$ :

$$\Lambda_{\text{eff}} = \frac{\Lambda_{\text{Si}}}{1 + \frac{4}{3} \times \frac{\Lambda_{\text{Si}}}{r_{\text{cr}}}} \quad (5)$$

将(4)式代入(5)式, 得出声子的有效平均自由程  $\Lambda_{\text{eff}}$ :

$$\Lambda_{\text{eff}} = \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{1 + \frac{4}{3} \times \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{r_{\text{cr}}}} \quad (6)$$

(6)式代入(2)式, 得出硅的有效热导率  $\lambda_{\text{Si-eff}}$  为:

$$\lambda_{\text{Si-eff}} = \frac{1}{3} \rho C_v v \Lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{3} \rho C_v v \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{1 + \frac{4}{3} \times \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{r_{\text{cr}}}} \quad (7)$$

(7)式代入(1)式, 得出介孔硅的有效热导率  $\lambda_{\text{meso-PS-eff}}$  的计算公式:

$$\lambda_{\text{meso-PS-eff}} = \frac{1}{3} (1 - P)^3 \rho C_v v \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{1 + \frac{4}{3} \times \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{D, Si}}}{\eta T}\right) \times 10^{-8}}{r_{\text{cr}}}} \quad (8)$$

### 3 实验

双槽电化学腐蚀法<sup>[17]</sup>制备的介孔硅在孔径尺寸、孔隙率、表面均匀性等性能上都明显优于单槽电化学腐蚀法。双槽电化学腐蚀法的优点在于:(1)不必考虑硅基体的背面金属化问题, 降低了操作的复杂性。因为在单电解槽装置中, 为降低欧姆接触, 硅基体背面必须进行金属化处理, 而在双槽装置中采用 Pt 电极作为阴极和阳极, 从而避免了这一步骤;(2)在双槽装置中, 两个电极相对放置, 暴露的硅片是电流的唯一通路, 所以流过硅片的电流密度比较均匀, 更易于在大尺寸的硅基体表面形成均匀的介孔硅层。因此, 双槽电化学腐蚀法是目前应用最为广泛的介孔硅制备方法, 实验装置如图 1 所示。

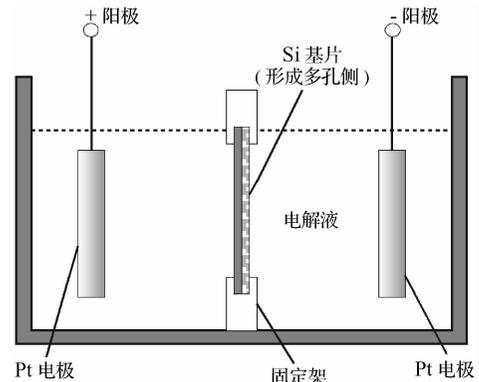


图 1 双槽电化学腐蚀法装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of a double-tank electrochemical corrosion cell

孔隙率  $\epsilon$  是指介孔硅中孔隙体积占被腐蚀硅片总体积的百分数, 其表示为:

$$\epsilon = V_p / V_{\text{Si}} \quad (9)$$

其中  $V_p$  为孔洞的体积;  $V_{\text{Si}}$  为被腐蚀硅片的总体积。对于同一种材料, 硅的密度是一个定值, 所以体积比可以转化成质量比。设  $m_1$  为腐蚀前硅片的质量,  $m_2$  为腐蚀后硅片的质量,  $m_3$  为用 5% 的 KOH 溶液去除介孔硅层后硅片的质量, 则介孔硅的孔隙率可以用质量表示为:

$$\epsilon = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (10)$$

实验中所用硅片为单面抛光的  $\text{p}^+(100)$  单晶硅

片,厚度为 380~420 $\mu\text{m}$ ,电阻率为  $1\sim 2\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ . 腐蚀液为体积比为 1:1 的 40% 的 HF 与 99.7% 的无水乙醇的混合液,所施加的电流密度分别为 40 和 80 $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,腐蚀时间均为 30min. 介孔硅样品的孔隙率采用称重法算出,质量测量仪器为 Mettler AC 100-S2 型电子天平. 用 JOEL JSM-6700F 型场致发射扫描电子显微镜来观测样品的形貌,所采用的激发电压为 10~25kV. 以微喇曼光谱的非接触无损检测技术<sup>[18]</sup>测量双槽电化学腐蚀法所制备的介孔硅的热导率,微喇曼光谱仪采用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型,喇曼位移范围为 100~4000 $\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率为 1 $\text{cm}^{-1}$ ,采用的氩离子激光波长为 514nm,束斑直径为 5 $\mu\text{m}$ ,激光最大功率为 4.7mW,用于测量拟合关系曲线所采用的较小激光功率为 1.2mW.

## 4 结果与讨论

### 4.1 介孔硅热导率的微喇曼光谱测量

Perichon 等人<sup>[18]</sup>采用微喇曼光谱法推导出局部温升与多孔硅热导率间的关系式:

$$\lambda = \frac{2P_0}{\pi a(T_j - T_b)} \quad (11)$$

式中  $\lambda$  为热导率; $P_0$  是激光功率; $a$  为激光束斑直径; $T_b$  为基底温度; $T_j$  为激光引起的温升. 其中  $P_0$ ,  $a$ , 和  $T_b$  均为已知参数. 研究表明喇曼谱峰位置与所测样品的温度间有一种对应关系,即谱峰位置随样品温度的变化而平移,因此只要找出两者间确切的关系曲线即可通过喇曼谱峰位置推算出准确的  $T_j$  值. 为了得到此关系曲线,测试中预先利用控温台将样品加热到不同温度,为保证控温的准确性,应将扫描的激光调到不会引起样品显著温升的较低功率,然后分别测量不同温度下样品的喇曼谱峰位置,通过几个数据点拟合出一条温度与喇曼谱峰位置之间的关系曲线. 最后将室温条件下采用较大功率激光测量得到的喇曼谱峰位置与所得的拟合关系曲线对照即可求出其对应的局部温升  $T_j$ . 将  $T_j$  与其他已知参数代入(11)式,即可求出样品的热导率值.

实验中首先将所制备的介孔硅样品放在控温台上加热,在 300,350,450 和 550K 四种温度下采用 1.2mW 低功率激光对其进行喇曼谱扫描,得到喇曼谱峰位置与温度间的关系曲线如图 2 所示. 结果发现对于所制备的多孔硅样品,其喇曼谱峰位置与温度间的关系曲线都具有相同的趋势,即喇曼谱峰随温度的升高而向左偏移,且其谱峰位置与温度间都呈现出较好的线性关系. 图 2 和图 3 分别为所制备的介孔硅样品的喇曼谱图及其谱峰位置与温度间

的拟合关系曲线. 随后对介孔硅样品进行大功率 (4.7mW) 喇曼光谱扫描,将其峰值位置对照所拟合的关系曲线得出此时的局部温升  $T_j$ ,即可计算出介孔硅样品热导率.

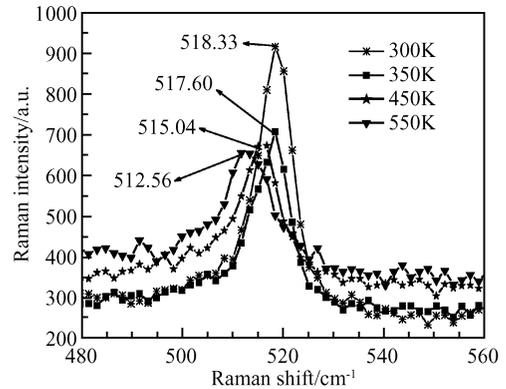


图 2 1.2mW 功率下制备的介孔硅样品的喇曼谱峰图

Fig. 2 Raman spectra of meso-PS sample under 1.2mW

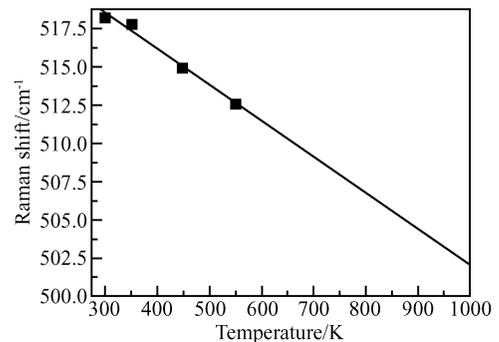


图 3 制备的介孔硅样品的喇曼谱峰位置与温度间的拟合关系曲线

Fig. 3 Fitting curve of Raman shift of meso-PS versus temperature

表 1 所示为室温 300K,大功率 4.7mW,扫描时间为 30s 条件下,介孔硅样品的制备条件、孔隙率测量数据、喇曼谱峰位置、局部温升及其热导率测试结果.

表 1 介孔硅制备条件及其热导率的测试结果

Table 1 Preparing conditions and TC data of meso-PS samples

样品	腐蚀电流密度 /( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	腐蚀 时间 /min	孔隙率 /%	喇曼谱 峰位置 / $\text{cm}^{-1}$	局部温升 /K	热导率 /( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )
A	40	30	62	516.84	371.97	8.315
B	80	30	79	503.65	930.31	0.949

从表 1 可以看出,样品 A 的孔隙率较小,喇曼谱峰位置的数值较大,局部温升较小,热导率较大为

8.315W/(m·K);而样品B的孔隙率较大,谱峰位置的数值较小,局部温升较大,相应的热导率值较小为0.949W/(m·K).

#### 4.2 介孔硅有效热导率的理论计算

由(5)式可知,硅的平均特征尺寸( $r_{cr}$ )决定了声子的有效平均自由程 $\Lambda_{eff}$ 的大小.图4所示为双槽电化学腐蚀法所制备的介孔硅样品A和B的表面SEM照片,从中可以看出,所制备的介孔硅样品的孔径尺寸在几十纳米的范围,样品A表面孔洞较少,且存在着部分反光的残存硅,介孔硅的平均特征尺寸即硅柱壁厚为10nm左右;而样品B表面孔洞较多且腐蚀均匀,介孔硅的平均特征尺寸约为5nm.由称重法测量孔隙率的实验数据知道,介孔硅样品A与B的孔隙率分别为62%和79%.

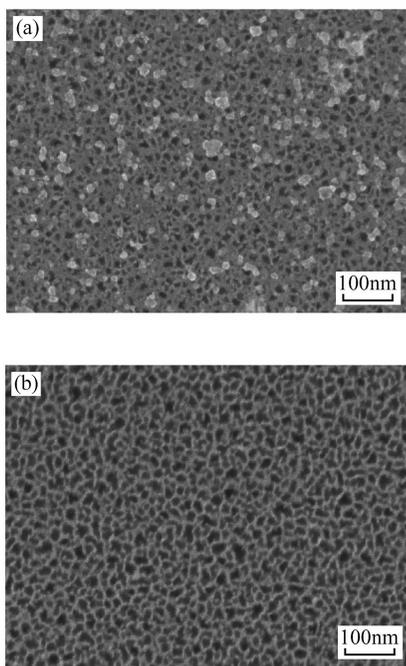


图4 介孔硅样品的SEM照片 (a) 40mA/cm<sup>2</sup>,30min; (b) 80mA/cm<sup>2</sup>,30min

Fig.4 SEM images of meso-PS (a) 40mA/cm<sup>2</sup>, 30min; (b) 80mA/cm<sup>2</sup>, 30min

对于室温(300K)条件下介孔硅的热导率,由前面的分析可知 $T \ll \Theta_{D, Si}$ ,由(3)式可计算出硅的恒容热容 $C_v = 6948J/(kg \cdot K)$ .由(4)式可计算出声子平均自由程 $\Lambda_{Si} = 23nm$ , $\eta$ 取值为2.5.由公式(8)得出,所制备的介孔硅样品A与B的有效热导率值 $\lambda_{meso-PS-eff}$ 分别为10.753和1.035W/(m·K).与前面采用微喇曼光谱技术所得到的实验数据8.315和0.949W/(m·K)比较,可以看出实验数据与理论计算所得到的介孔硅的有效热导率结果一致.

## 5 结论

依据有效介质理论提出了一种用于分析介孔硅层传热机理的理论模型,通过该理论模型对影响介孔硅有效热导率的因素进行了理论分析,得出用于计算介孔硅有效热导率的计算公式.微喇曼光谱的非接触无损检测技术测量双槽电化学腐蚀法所制备的孔隙率分别为62%和79%的介孔硅样品的热导率值为8.315和0.949W/(m·K).SEM分析表明,孔隙率为62%和79%的介孔硅的平均特征尺寸分别为10和5nm.由计算介孔硅有效热导率的计算公式得出孔隙率为62%,平均特征尺寸为10nm和孔隙率为79%,平均特征尺寸为5nm的介孔硅层的有效热导率理论值为10.753和1.035W/(m·K).理论计算与所获得的实验数据一致,为具有极低的热导率的介孔硅层作为一种良好热绝缘材料广泛应用于微传感器和微系统中打下了良好的理论基础.

#### 参考文献

- [1] Chang C C, Chen L C. A new process for the fabrication of silicon-on-insulator structures by using porous silicon. *Mater Lett*, 1997, 32: 287
- [2] Rocchia M A, Garrone E, Geobaldo F, et al. Sensing CO<sub>2</sub> in a chemically modified porous silicon film. *Phys Status Solidi A*, 2003, 197: 365
- [3] Massera E, Nasti I, Quercia L, et al. Improvement of stability and recovery time in porous-silicon-based NO<sub>2</sub> sensor. *Sensors and Actuators B*, 2004, 102: 195
- [4] Irajizad A, Rahimi F, Chavoshi M, et al. Characterization of porous poly-silicon as a gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 2004, 100: 341
- [5] Kronast W, Müller B, Siedel W, et al. Single-chip condenser microphone using porous silicon as sacrificial layer for the air gap. *Sensors and Actuators A*, 2001, 87(3): 188
- [6] Kaltsas G, Nassiopoulou A A, Nassiopoulou A G. Characterization of a silicon thermal gas-flow sensor with porous silicon thermal isolation. *IEEE Sensor Journal*, 2002, 2(5): 463
- [7] Tsamis C, Tserepi A, Nassiopoulou A G. Fabrication of suspended porous silicon micro-hotplates for thermal sensor applications. *Physica Status Solidi A*, 2003, 197(2): 539.
- [8] Tsamis C, Nassiopoulou A G, Tserepi A. Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications. *Sensors and Actuators B*, 2003, 95: 78
- [9] Herwaarden A W. Integrated thermopile sensors. *Sensors and Actuators, A*, 1989, 23(1~3): 621
- [10] Xie B, Mecklenburg M, Danielsson B, et al. Microbiosensor based on an integrated thermopile. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 299(2): 165
- [11] Mzerd A, Tcheliébou F, Sackda A, et al. Improvement of thermal sensors based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>0.1</sub>Sb<sub>1.9</sub>Te<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators, A*, 1995, 47(1~3): 387
- [12] Wolf A, Brendel R. Thermal conductivity of sintered porous

- silicon films. *Thin Solid Films*, 2006, 513, 385
- [13] Gesele G, Linsmeier J, Drach V, et al. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *J Phys D: Appl Phys*, 1997, 30, 2911
- [14] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 1965, 31(3), 401
- [15] Chen G. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *J Heat Transfer*, 1996, 118, 539
- [16] Majumdar A. Microscale heat conduction in dielectric thin films. *J Heat Transfer*, 1993, 115, 7
- [17] Canham L. *Properties of porous silicon*. London: The Institution of Electrical Engineers, 1997: 13
- [18] Perichon S, Lysenko V, Roussel P, et al. Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. *Sensors and Actuators*, 2000, 85, 335

## Thermal Conductivity of Meso-Porous Silicon Prepared by the Double-Tank Electrochemical Corrosion Method\*

Fang Zhenqian<sup>†</sup>, Hu Ming, Zhang Wei, Zhang Xurui, and Yang Haibo

(*School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

**Abstract:** A theoretical model describing mechanisms of heat transfer in meso-porous silicon (meso-PS) layer based on the effective medium theory is brought forward. The influencing factors of effective thermal conductivity (ETC) of meso-PS, including the porosity of meso-PS, the heat capacity of silicon at constant volume, and the phonon mean free path of silicon, were analyzed theoretically, and a calculation formula of TC of meso-PS was given. The porosities of meso-PS samples prepared by the double-tank electrochemical corrosion method were 62% and 79%, respectively. Their TC values yielded by micro-Raman spectroscopy were 8.315 and 0.949 W/(m · K), respectively. Scanning electron microscopy shows that the average characteristic sizes of meso-PS samples with porosities of 62% and 79% are 10 and 5 nm, respectively. According to the formula for TC of meso-PS, the theoretical ETC value of a meso-PS layer with a porosity of 62% and an average characteristic size of 10 nm is 10.753 W/(m · K), and that of meso-PS layer with a porosity of 79% and an average characteristic size of 5 nm is 1.035 W/(m · K). It is shown that the theoretical values are quite in good agreement with experimental data. Meso-PS with low TC is well suited for thermal insulation material, which is attractive for use in microsensors and microelectro-mechanical systems.

**Key words:** theoretical model; meso-porous silicon; micro-Raman spectroscopy; effective thermal conductivity; microsensors; microelectro-mechanical system

**PACC:** 9240C; 4410; 7430E

**Article ID:** 0253-4177(2007)03-0420-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60371030, 60071027) and the Natural Science Foundation of Tianjin City (No. 023603811)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhqfang@gmail.com

Received 20 June 2006, revised manuscript received 6 November 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics