

文章编号: 1006-9941(2010)05-0527-05

多孔硅含能芯片的制备工艺和性能研究

王守旭, 沈瑞琪, 叶迎华

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用电化学双槽腐蚀法在 P 型单晶硅片表面生长多孔硅膜。利用超声强化原位装药技术, 在多孔硅膜中填充高氯酸铵或高氯酸钠制备多孔硅含能芯片。试验表明: 采用电化学双槽腐蚀法可以制备厚度达 90 ~ 100 μm 的不龟裂多孔硅厚膜; 该多孔硅膜能够承受超声填充高氯酸铵和高氯酸钠等氧化剂时的冲击, 得到多孔硅含能芯片。该多孔硅含能芯片在 450 ~ 470 $^{\circ}\text{C}$ 的热作用下, 可在开放空间发生猛烈爆炸。高氯酸铵比高氯酸钠更适合制备多孔硅含能芯片。

关键词: 应用化学; 多孔硅; 含能芯片; 高氯酸铵; 高氯酸钠; 猛烈爆炸

中图分类号: TJ45; Q69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.011

1 引言

多孔硅具有海绵状结构, 可以作为填充氧化剂的载体; 具有高比表面积和高表面活性, 被氧化时可以释放出大量能量, 其中 Si 被氧化生成 SiO_2 的 $\Delta_f H^\theta$ 和 $\Delta_f G^\theta$ 分别达 $-910.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-856.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结合微电子技术和微机电系统(MEMS)技术有望制备出智能型点火/爆炸阵列。

多孔硅填充氧化剂的爆炸反应国外多有报道^[1-6], 国内的中国工程物理研究院化工材料研究所、重庆大学化工学院、南京理工大学和 213 所等单位^[7-11]对多孔硅含能材料的制备和应用也展开了深入研究。当前对多孔硅的研究主要集中在 MEMS 技术和气敏/湿敏传感器方面, 制备的多孔硅膜厚度仅在纳米量级, 最厚不超过几个微米; 制备方法有化学腐蚀法^[12]、电化学腐蚀法^[13]、水热腐蚀法^[14]和磁场辅助的电化学腐蚀法^[14-15]等方法以及由以上方法衍生出来的制备方法, 还有电火花刻蚀法等物理制备方法。以上制备方法各有优缺点, 其中电化学双槽腐蚀法具有实验重复性好、实验装置简单、便于多孔硅膜的批量生产和制备的多孔硅膜厚度大且不龟裂的优点。所以

本试验中采用电化学双槽腐蚀法制备多孔硅。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

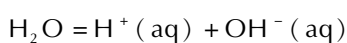
DSC823e 型差示扫描量热仪(DSC), 瑞士梅特勒托利多公司; TGA/SDTA815e 型热重/差热同步分析仪, 瑞士梅特勒托利多公司; LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜, LEO 公司; INCA300 型 X 射线能谱仪, OXFORD 公司; OLS3100 型激光共聚焦显微镜, 奥林巴斯光学工业株式会社; CHI1140A 型电化学分析仪, 上海辰华仪器公司; KQ-500DB 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; P 型单晶硅, 规格 Fn-4A0001, 厚度 900 ~ 1100 μm , 无锡华晶微电子有限公司; 铂片电极(纯度 99.95%), 尺寸为 50 mm × 50 mm, 厚度为 0.2 mm, 国药集团; 氢氟酸, 浓度 40%, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

2.2 多孔硅的制备

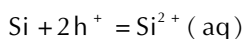
2.2.1 电化学腐蚀法制备多孔硅的原理

采用电化学双槽腐蚀法制备多孔硅, 原理^[16-17]如下:

腐蚀液中存在水的电离平衡:



阳极反应: 硅片中的 h^+ (空穴)从内部扩散到硅/腐蚀液界面, 表面硅原子失去电子被氧化:



收稿日期: 2010-01-15; 修回日期: 2010-04-14

作者简介: 王守旭(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事纳米含能材料的微结构、点火和爆炸性能的研究。e-mail: hongliushu03@gmail.com

通讯联系人: 沈瑞琪(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料的点火、燃烧和爆炸机理及应用、火工品的模拟仿真技术和火工芯片集成技术等研究。e-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn

阴极反应: H^+ 扩散到阴极, 在阴极被还原后放出 H_2 :
 $2H^+(aq) + 2e^- = H_2(g)$

腐蚀液中的反应: Si^{2+} 和 OH^- 结合, 再分解:

$Si^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Si(OH)_2 \rightarrow SiO_2(s) + H_2(g)$

总反应式:

$Si + 2H^+ + 2OH^-(aq) = SiO_2(s) + H_2(g)$

外接电源为阳极反应提供必要的 h^+ , 以维持电化学反应。由于氢氟酸的存在, SiO_2 与 HF 发生反应:

$SiO_2(s) + 6HF(aq) = H_2SiF_6(aq) + 2H_2O(aq)$

SiO_2 被迅速溶解, 维持反应持续进行。

多孔硅的形成需要空穴的参与。对于 P 型硅, 多数载流子是空穴。两个电极提供的电场使空穴和腐蚀液中的 OH^- 移向硅-腐蚀液界面。因此 P 型单晶硅片上容易形成多孔硅。对于 N 型硅, 由于多数载流子是电子, 从而缺少多孔硅形成所必须的空穴, 因此 N 型硅制备多孔硅难度大得多, 需要增加大功率的光照^[18-19] 以促进多孔硅的形成。因此, 在本试验中采用 P 型硅片制备多孔硅。

2.2.2 多孔硅膜的制备工艺

制备多孔硅膜的工艺参数: 氢氟酸与无水乙醇以体积比 3 : 1 混合配制成腐蚀液; 采用恒电流模式, 电流密度 $50 \sim 300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 反应时间 $5 \sim 20 \text{ min}$; 反应温度控制在 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。制备多孔硅的腐蚀槽结构如图 1 所示。

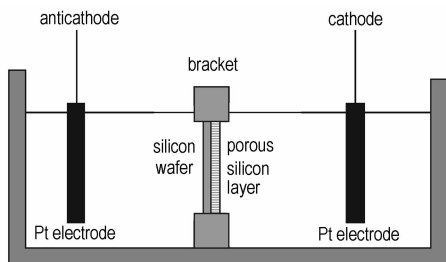


图 1 电化学腐蚀槽示意图

Fig. 1 Electrochemical etching for preparation of porous silicon

多孔硅的制备规律: (1) 腐蚀液浓度、反应温度固定时, 反应存在临界电流密度 i_1 和 i_2 , 当腐蚀电流密度 $i < i_1$ 时, 单晶硅片表面没有多孔硅形成; 当 $i > i_2$ 时, 硅片发生电化学抛光, 得不到多孔硅。所以, 制备多孔硅的电流密度必须符合条件 $i_1 < i < i_2$ ^[20]。这已经文献[20-21]证实。这里的 i_1 和 i_2 不是固定值, 受腐蚀液中氢氟酸浓度的影响很大。这也由试验结果证实, 其中制备不龟裂多孔硅膜的最大电流与腐蚀液中氢氟酸浓度(体积分数)的关系见图 2。(2) 提高腐

蚀液中氢氟酸浓度有利于提高多孔硅膜生长速率。(3) 反应温度高于 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 和低于 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生成的多孔硅膜厚度不均匀(中央厚度大边缘厚度小), 并且表面存在肉眼可见彩色条纹; 反应温度 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 时制得的多孔硅膜厚度均匀且表面不存在条纹。

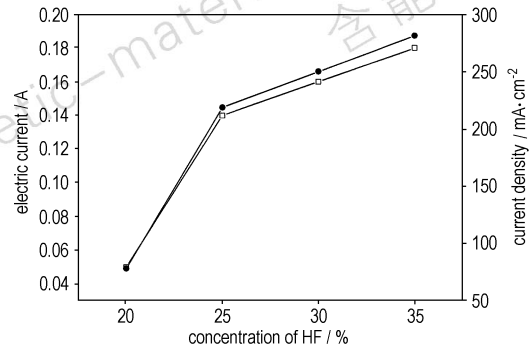


图 2 制备不龟裂多孔硅膜的最大电流和腐蚀液浓度关系

Fig. 2 Relationship of maximal electric current with concentration of electrolyte

2.3 多孔硅含能芯片的制备

将附有多孔硅膜的单晶硅片放入 NH_4ClO_4 或 $NaClO_4$ 的丙酮饱和溶液(室温)中, 利用超声波强化填充氧化剂, 分别制得多孔硅/高氯酸钠含能芯片和多孔硅/高氯酸铵含能芯片。填充原理见图 3。

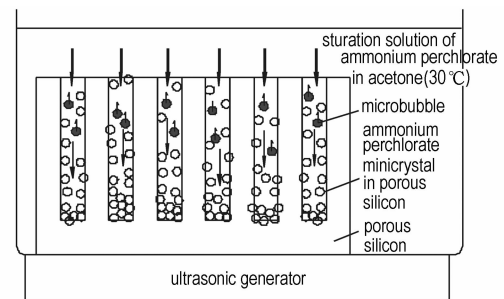


图 3 多孔硅膜超声填充高氯酸铵原理图

Fig. 3 The illustration of filling oxidant into porous silicon layers

制备多孔硅含能芯片的工艺条件: $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 取两份丙酮(每份 100 mL)分别加入 2.80 g NH_4ClO_4 和 58.20 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ 配制成饱和溶液, 超声清洗器功率选择 70% 档, 超声填充时间选择 30 min。

3 结果与讨论

多孔硅膜的结构和表面状态与多孔硅含能芯片的点火/爆炸性能密切相关。多孔硅膜的厚度、孔隙率等也会影响氧化剂的填充和多孔硅含能芯片的点火/爆炸性能。

3.1 多孔硅含能芯片的表征

填充氧化剂后的多孔硅含能芯片的宏观照片如图 4 所示(图 4 中左下角的孔洞是为了测量多孔硅的膜厚而人为去除的)。图 4 显示宏观下多孔硅含能芯片表面平整不龟裂,能承受填充氧化剂时的超声波冲击。

制备的多孔硅用场发射扫描电镜进行分析(图 5),照片显示:多孔硅表面微裂隙分布均匀、密集,裂隙宽度约 200 nm,长度达到上百微米。

利用扫描电镜配套的 X-ray 能谱仪对多孔硅膜的元素分析(图 6)显示,多孔硅膜主要成分是元素 Si(图 6 中的金元素峰是 SEM 测试时在样品表面喷涂的金),图谱中还包含氧的元素峰,说明多孔硅表面性质活泼,在空气中保存时多孔硅表面会被部分氧化。

用激光共聚焦显微镜观察到多孔硅膜的厚度和表面的三维图像(图 7)。多孔硅膜的厚度稳定在 90 ~ 100 μm。

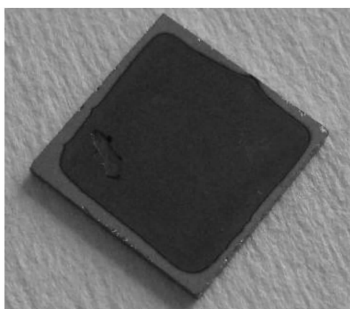


图 4 填充氧化剂后的多孔硅含能芯片宏观照片
Fig. 4 Photograph of porous silicon energetic chips

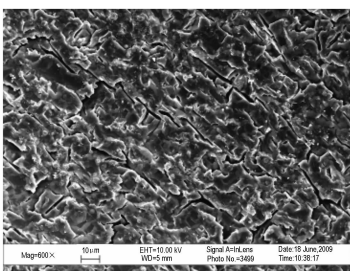


图 5 多孔硅表面 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of porous silicon

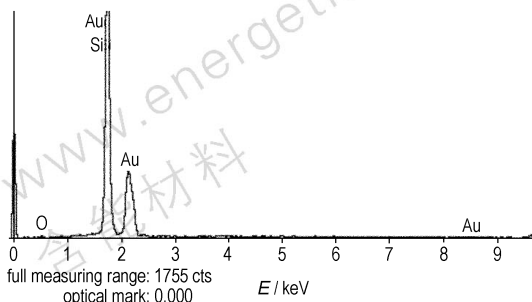


图 6 多孔硅膜元素分析图
Fig. 6 Elements of porous silicon with X-ray EDS

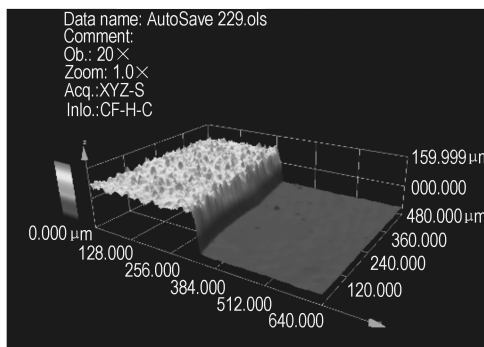


图 7 激光共聚焦显微镜分析多孔硅膜厚度
Fig. 7 Thickness of porous silicon with Laser

3.2 分别填充高氯酸钠和高氯酸铵的多孔硅含能芯片的 DSC 和 TG 分析

多孔硅/高氯酸钠和多孔硅/高氯酸铵样品的 DSC 和 TG 测试曲线如图 8 所示。数据显示:(1)对于多孔硅/高氯酸钠样品:由 DSC 曲线可知,样品在 233.6 °C 处开始放热,形成一个平稳的放热台阶;在 380.59 °C 出现最高的放热峰,此处放热量 $193.15 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,该放热峰在 400 °C 处结束。而 TG 曲线显示,在 180 °C 附近样品开始失重,230 °C 处 TG 曲线显示样品质量开始超过初始质量,从 460 °C 开始 TG 曲线变平缓,而 DSC 曲线中放热峰已在 400 °C 处结束,说明多孔硅/高氯酸钠的逐渐反应停止。由 TG 和 DSC 曲线可知,在整个反应过程中,多孔硅/高氯酸钠在反应中有 0.1035% 的失重,但在反应结束后样品反而增重 3.25%。(2)对于多孔硅/高氯酸铵样品:由 DSC 曲线可知,样品在 258.24 °C 和 360.17 °C 处出现两个较大的放热峰,放热量分别是 $385.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $343.46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,在反应过程中总放热量达到 $729.39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TG 曲线显示,在 200 °C 之前开始出现失重;在 360 °C 前后出现最大程度失重,失重率 3.8030%;随后样品质量不断增加,直至 500 °C 时增加到初始质量的 99.1%。

从图 8 可知,多孔硅/高氯酸铵样品在 DSC 测试中的放热量远大于多孔硅/高氯酸钠。TG 测试显示两者的最终失重率都不大,说明样品中高氯酸盐的比例很小。这也说明多孔硅/高氯酸钠和多孔硅/高氯酸铵样品在受到缓慢加热时可能具有较好的安全性。

综合考虑两个样品的 DSC 和 TG 曲线可知,在反应过程中存在高氯酸盐的分解和多孔硅的氧化反应,反应从高氯酸盐的分解开始以多孔硅的氧化结束。在整个反应过程中有迅速的放热过程,这由后续的多孔硅/高氯酸钠和多孔硅/高氯酸铵的热激发试验证实。

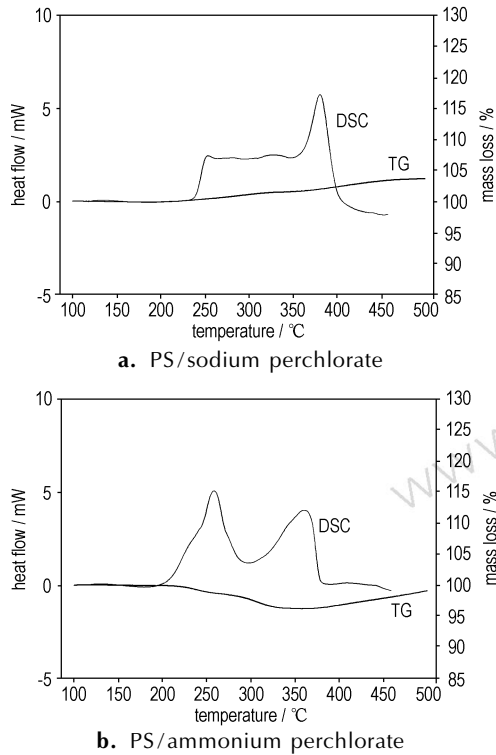


图 8 分别填充高氯酸钠和高氯酸铵的多孔硅膜的 DSC 和 TG 曲线

Fig. 8 DSC and TG curves of porous silicon filled sodium perchlorate and ammonium perchlorate

3.3 热激发下多孔硅含能芯片的发火情况

将填充氧化剂的多孔硅含能芯片置于电加热板(热板的表面温度为 450 ~ 470 °C)上加热,在开放空间可发生猛烈的爆炸,并伴有强烈的闪光和声响。含能芯片可以将单晶硅基体炸成碎片(图 9a)。分别填充高氯酸铵和高氯酸钠的多孔硅含能芯片的发火照片见图 9b 和图 9c。试验表明,填充高氯酸铵的多孔硅含能芯片的爆炸要比填充高氯酸钠的多孔硅含能芯片爆炸强烈,与 DSC 分析的结果一致。

综上所述,高氯酸铵和高氯酸钠都可以作为制备多孔硅含能芯片的氧化剂,其中填充高氯酸铵放热更多。

4 结论

(1) 采用文中的工艺条件可制备厚度高达 90 ~ 100 μm、不龟裂并且表面平整的多孔硅膜。

(2) 在多孔硅膜中分别填充高氯酸铵和高氯酸钠可制得多孔硅/高氯酸铵含能芯片和多孔硅/高氯酸钠含能芯片。在 450 ~ 470 °C 温度下,该含能芯片可以在开放空间发生猛烈爆炸,将 1 mm 厚的 P 型单晶硅片炸成如图 9a 所示的碎片。



a. exploded pieces of porous silicon energetic chips



b. porous silicon energetic chips filled sodium perchlorate



c. porous silicon energetic chips filled ammonium perchlorate

图 9 多孔硅含能芯片的发火情况(热板温度 450 ~ 470 °C)

Fig. 9 Optical emissions for different oxidant porous silicon energetic chips(ignited temperature: 450 ~ 470 °C)

(3) DSC 和 TG 测试表明,填充高氯酸铵的多孔硅含能芯片放热更高,高氯酸铵比高氯酸钠更适合制备多孔硅含能芯片。

参考文献:

- [1] McCord P, Yan S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: Evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257(3): 68-69.
- [2] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Kunzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 068301-1-068301-6.
- [3] Sailor M J, Troglor W C, Letant S E, et al. Low-power microsensors for explosives and nerve warfare agents using silicon nanodots and nanowires[J]. *Proc of SPIE*, 2001, 4393: 153-165.
- [4] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J, et al. Explosive nano-crystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J].

- Advanced Materials*,2002,14(1): 38–41.
- [5] Clement D, Diener J, Kovalev D. Explosive porous silicon—from laboratory accident to industrial application[C]// Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICP. Karlsruhe, Germany. June 29–July 2, 2004: 5/1–5/11.
- [6] Monuko du Plessis, Corrie Conardie. Nano-explosions in porous silicon[C]// Proc. of SPIE, Jagadish, Chennupati. 2005, 6037: 60370X-1–60370X-10.
- [7] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9–13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9–13
- [8] 王守旭. 多孔硅爆炸复合物发火性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
WANG Shou-xu. Study on the initiating properties of porous silicon[D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2007.
- [9] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 476–482.
YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Experimental and theoretical investigation on explosion phenomena of nano-structure porous silicon composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 476–482.
- [10] 黎学明, 胡欣, 陈建文. 多孔硅/高氯酸钠复合材料的合成与爆炸特性研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 727–730.
LI Xue-ming, HU Xin, CHEN Jian-wen. Synthesis and explosion characteristics of porous silicon/ NaClO_4 composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 727–730.
- [11] 薛艳, 卢斌, 解瑞珍, 等. 纳米多孔硅含能芯片性能研究[J]. 火工品, 2008(6): 9–11.
XUE Yan, LU Bin, XIE Rui-zhen, et al. Study on the property of nano-porous silicon/oxidant systems[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 2008(6): 9–11.
- [12] 任清囊. 多孔硅制备方法的进展[J]. 丽水师范专科学校学报, 1999, 21(5): 16–19.
- [13] 王清涛, 李清山, 董艳峰, 等. 多孔硅的形成与理论分析[J]. 曲阜师范大学学报, 2002, 28(3): 57–58, 76.
WANG Qing-tao, LI Qing-shan, DONG Yan-feng, et al. On formation mechanisms of porous silicon[J]. *Journal of Qufu Normal University*, 2002, 28(3): 57–58, 76.
- [14] 李谷波, 张甫龙. 获得多孔硅蓝绿光发射的新方法[J]. 四川工业学院学报, 2000, 19(2): 132–135.
LI Gu-bo, ZHANG Fu-long. A new method to achieve the blue/green light-emitting from porous silicon[J]. *Journal of Sichuan University of Science and Technology*, 2002, 19(2): 132–135.
- [15] 杨国伟. 多孔硅制备新方法[J]. 半导体光电, 1993, 14(4): 337–339.
YANG Guo-wei. The new method on preparation of porous silicon[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 1993, 14(4): 337–339.
- [16] 田斌, 胡明, 张之圣. 用电化学方法制备多孔硅[J]. 天津大学学报, 2004, 37: 823–826.
TIAN Bin, HU Ming, ZHANG Zhi-sheng. Preparation of porous silicon by electrochemical method[J]. *Journal of Tianjin University*, 2004, 37: 823–826.
- [17] 韩建忠, 倪国强, 崔梦, 等. 应用于MEMS的多孔硅的制备方法研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 6: 32–34.
HAN Jian-zhong, NI Guo-qiang, CUI Meng, et al. The study on preparing of porous silicon used in MEMS[J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 6: 32–34.
- [18] Hummel R E, Chang Sung-Sik. Novel technique for preparing porous silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(16): 1965–1967.
- [19] 王清涛, 李清山. 多孔硅及其应用研究展望[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2001, 48(4): 301–304.
WANG Qing-tao, LI Qing-shan. Porous silicon and expectation of its application[J]. *Journal of Liaoning University*, 2001, 48(4): 301–304.
- [20] 宋晓岚, 杨海平, 史训达, 等. 硅材料及其电化学研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 21–25.
SONG Xiao-lan, YANG Hai-ping, SHI Xun-da, et al. Research progress in silicon material and its electrochemistry[J]. *Materials Review*, 2006, 20(2): 21–25.
- [21] (加)章小鹤编著. 张俊喜, 张大全, 徐群杰等译. 硅及其氧化物的电化学: 表面反应、结构和微加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

Preparation and Properties of Porous Silicon Energetic Chips

WANG Shou-xu, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua

(Nanjing University of Science and Technology, School of Chemical Engineering, Nanjing 210094, China)

Abstract: The porous silicon was prepared by electrochemical etching and it was filled ammonium perchlorate or sodium perchlorate with in-situ method in order to get porous silicon energetic chips. Results show that the thickness of porous silicon layer is 90–100 μm , and these porous silicon layers endure the ultrasonic waves when porous silicon layers are filled ammonium perchlorate or sodium perchlorate into them. These porous silicon energetic chips could explode strongly at 450–470 $^{\circ}\text{C}$ in open air. Ammonium perchlorate is better than sodium perchlorate on the preparation of porous silicon energetic chips.

Key words: applied chemistry; porous silicon; energetic chip; ammonium perchlorate; sodium perchlorate; strongly explosion

CLC number: Tj45; Q69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.011