

研究论文

热集成的贵金属催化多孔硅 微反应器元件的制备

常彦龙, 苏旭, 马传利, 王春明
(兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 用直流腐蚀的方法, 在 HF 溶液中用 p 型单晶硅 [p-Si (100)] 制备了单孔 $\phi 3 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 、总孔容积 0.0224 mm^3 的多孔硅母模。用浸入置换的方法在多孔硅上沉积了 Ag、Au、Pd、Pt 的催化晶粒层。用化学镀的方法在多孔硅母模上沉积了一层厚约 $15 \mu\text{m}$ 的 Ni 镀层, 然后用电镀的方法增厚至 $200 \mu\text{m}$, 并从多孔硅上超声剥离, 得到镍阳模。形貌显示, 催化晶粒层只在多孔硅的棱边上沉积, 不在孔洞中生长, 多孔硅在保持多孔形状的同时, 负载了一层贵金属催化剂, 可以用来制备集成催化功能的微反应器。镍阳模与多孔硅的结合面是一层带环隙的岛状颗粒, 可以用作微换热器。用此方法可以用简单、价廉的工艺制备适用性较广的热集成的贵金属催化微反应器元件。

关键词: 单晶硅; 多孔硅; 化学镀; 电镀; 微反应器; 微换热器; 分散式生产

中图分类号: TP 305⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 02-0354-05

Preparation of porous silicon microreactor components integrated with microheater and noble metal catalyst

CHANG Yanlong, SU Xu, MA Chuanli, WANG Chunming

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Abstract: A porous silicon (PS) template with porous size of $\phi 3 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ and total volume of 0.0224 mm^3 fabricated by anodizing p-Si (100) in HF bath was reported. The seed layer catalysts of Ag, Au, Pd and Pt were formed by immersing deposition on PS in the metal ion solutions. A Ni positive template with thickness of $15 \mu\text{m}$ was deposited electrolessly, and increased to $200 \mu\text{m}$ by electroplating. Then Ni positive template was peeled off from PS by ultrasonic after dipping in 10% HF solution for 10 min. Morphology study showed that the seed layers deposited preferentially on borders than in pores of PS and the PS maintained its shape, which could be used to fabricate microreactor with catalytic function. The interface between Ni template and PS presented many orbicular island grains and could be used to fabricate microheater. The results show that this process is a simple, inexpensive technology and can be used to fabricate microreactor combined with microheater.

Key words: monocrystal silicon; porous silicon; electroless deposition; electroplating; microreactor; microheater; distributed production

2007-05-08 收到初稿, 2007-07-20 收到修改稿。

联系人: 王春明。第一作者: 常彦龙 (1970—), 男, 博士研究生, 工程师。

基金项目: 教育部博士点基金项目 (20030730014)。

Received date: 2007-05-08.

Corresponding author: WANG Chunming. **E-mail:** wangcm@lzu.edu.cn

引 言

1993年,英国Edinburg大学的Ponton提出了微型化工厂和分散式生产的概念,但当时还没有微反应器和数目放大的概念。最近几年,由于微反应器巨大的潜在优势,微反应技术发展迅速,第一台集成度较高的微反应器器件已制备出来,但由于其生产成本较高,还没有大规模商业应用^[1]。可用于制造微反应器的微加工技术主要有^[2]:单晶硅湿法化学刻蚀、等离子体干法刻蚀、玻璃湿法化学刻蚀、深层平板印刷、激光辐射微机械加工(LIGA过程)等。这些技术的适用性需要根据工艺目标和经济性来决定。如何用简单、价廉的方式快速批量地生产适合工业需要的微反应器成为当前的热点。

本文用直流腐蚀的方法在p型单晶硅[p-Si(100)]上制备了多孔硅模板,再在其上负载了贵金属催化剂,制备了具有催化功能的微反应器元件。以多孔硅为母模,用化学镀和电镀的方法制备了厚200 μm的镍阳模,可以用作微换热器元件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:JSM-6380LV扫描电镜(日本电子公司)、CHI660A电化学工作站(美国)、恒电流仪和自制聚四氟乙烯电极池^[3]。硅片为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极。硅片与溶液的接触面积为0.1256 cm²。p型单晶硅p-Si(100),电阻率10~20 Ω·cm,厚度(525±25) μm(北京友言硅谷半导体公司)。硅片背面真空溅射一层厚度约6 nm的Ti膜并经600℃热处理以增强导电性。

NiSO₄电镀液组成(pH=4.5,室温)^[4]:300 g·L⁻¹ NiSO₄·6H₂O,76 g·L⁻¹ NiCl₂·6H₂O,45 g·L⁻¹ H₃PO₃。NiSO₄化学镀液组成[pH=10~11(用NH₄OH调节),镀温65~76℃]^[5]:25 g·L⁻¹ NiSO₄·6H₂O,25 g·L⁻¹ NaH₂PO₂·H₂O,50 g·L⁻¹ Na₄P₂O₇·10H₂O。AgNO₃、HAuCl₄·6H₂O、H₂PtCl₆·6H₂O、PdCl₂均为色谱纯(上海试剂厂),其他试剂皆为分析纯。

1.2 单晶硅片预处理

将硅片切成8 mm×8 mm尺寸,经过碱洗、酸洗后,在室温下于HF/NH₄F体积比为1/10的溶液中浸泡2 min以除去表面硅氧化物。水洗后立

即放入真空干燥器中备用^[3,6-10]。

1.3 多孔硅制备

用HF(40%)/C₂H₅OH体积比为1/2溶液20 ml,以硅片为阳极,直径φ4 mm的石墨棒为阴极,端部与硅片距离约2 mm,以40 mA·cm⁻²的电流密度直流腐蚀30 min。取出水洗。再放入10%HF中超声1 min,去除多孔硅表面土黄色氧化层,水洗后氮气吹干,立即放入真空干燥器中^[11]。

1.4 多孔硅表面催化晶粒层的制备

将制备的多孔硅分别浸入5 mmol·L⁻¹ AgNO₃+0.5 mol·L⁻¹ HF、5 mmol·L⁻¹ HAuCl₄+0.5 mol·L⁻¹ HF、5 mmol·L⁻¹ PdCl₂+0.5 mol·L⁻¹ HF、5 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆+0.5 mol·L⁻¹ HF 10 s,取出硅片,用去离子水冲洗干净,氮气吹干,立即放入真空干燥器中^[3,6-10]。

1.5 化学镀镍

将20 ml化学镀镍液加入固定有多孔硅的聚四氟电极池中,放入70℃恒温浴中1 h,用天平称重,镀层质量(W)为0.0017 g,用式(1)计算膜厚

$$h = W\rho^{-1}A^{-1} \quad (1)$$

式中 密度 $\rho=8.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,面积 $A=0.1256 \text{ cm}^2$,得到膜厚约15 μm。

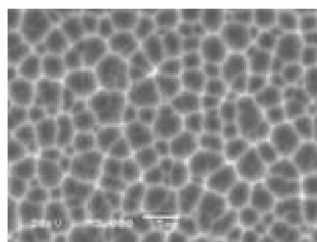
1.6 电镀镍和镀层剥离

加入镍电镀液20 ml,以抛光的高纯镍片为阳极,以化学镀镍的多孔硅片为阴极,用20 mA·cm⁻²的电流密度电镀2 h,镀层称重,为0.0220 g,用式(1)计算,镍层厚度约200 μm。电流密度较大时,析氢较为剧烈,镀层上有气孔,电流密度太小,镀速太慢,20 mA·cm⁻²的电流密度较为合适。从电极池中取出电镀后的硅片,放入10%HF中浸泡10 min,再超声剥离镀层,得到镍阳模。

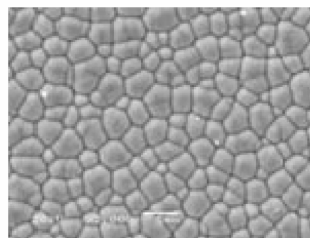
2 实验结果和讨论

2.1 多孔硅和镀层的形貌表征

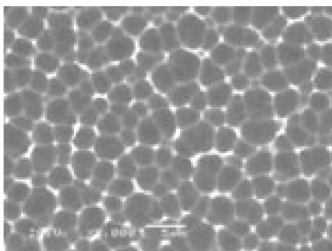
图1(a)为空白多孔硅的SEM表面形貌图。图1(b)是用化学镀和电镀得到的镍阳模与多孔硅的结合面形貌图,凸起包对应多孔硅的孔洞,凹下去的环隙对应多孔硅的棱边。实验表明,化学镀中因析氢,镍层厚度超过15 μm会产生脆性裂纹,因此通过控制化学镀时间控制镍层厚度不要超过15 μm,



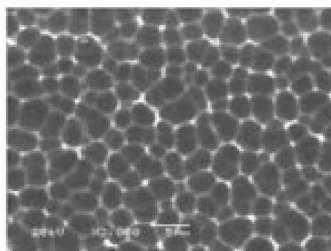
(a) blank PS



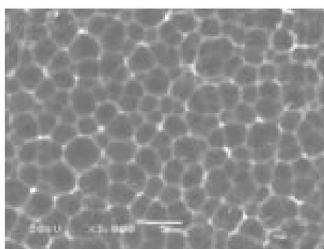
(b) Ni positive template



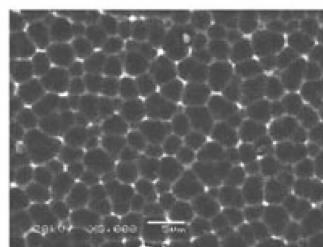
(c) Ag (10 s)



(d) Au (10 s)



(e) Pd (10 s)



(f) Pt (10 s)

图 1 多孔硅上晶粒层的 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM morphologies of seed layers on PS ($\times 3000$, $5 \mu\text{m}$)

镀层加厚用电镀，电镀不会产生氢脆，但电镀结合强度较大，不易剥离，且形貌不规则（文中未给出图）。图 1 (c) ~ (f) 是多孔硅上沉积的 Ag、Au、Pd、Pt 晶粒层的表面形貌。晶核首先在孔边的硅原子活性位上生成，然后呈岛状生长^[3,12]，之后沿边扩展（高亮部分），并不在孔洞中生成，保持了多孔的形状，因此可以作为负载贵金属催化剂的微反应器使用。10 s 时间，Ag、Au、Pd 和 Pt 晶粒层都有明显的沉积。通过简单地控制时间和溶液浓度可以控制晶粒层的负载量。

图 2 是空白多孔硅的原子力显微镜 (AFM) 线分析图，图中纵坐标 Z 是微孔的深度，横坐标 X 是水平方向扫描范围。从图 1 (a) 及图 2 分析结果可知，平均孔径约 $3 \mu\text{m}$ ，孔深约 $2 \mu\text{m}$ ，是一种大孔、浅孔结构，孔基本上呈环状分布。

贵金属的沉积是在 HF 溶液中浸入置换。HF 腐蚀的硅表面是悬挂的 Si-H 端结构^[13]，当多孔硅

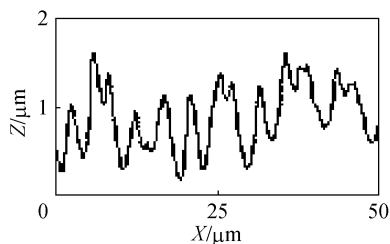
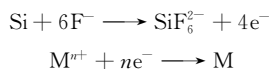


图 2 空白多孔硅的 AFM 线分析图

Fig. 2 AFM line analysis of blank PS

浸入金属离子溶液时，会发生 H 的置换、硅的氧化和金属离子的还原。孔洞中因载流子耗尽，活性位较少^[11]，因此沉积量少。

化学反应式为^[14]



2.2 贵金属晶粒层的循环伏安行为

图 3 为空白多孔硅和 Ag、Au、Pd、Pt 晶粒

层在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。当从 0 V 向 5 V 正向扫描时，晶粒层的氧化峰分别出现在 2.8625、2.7540、3.7564、2.7290 V，因析氧，Au 的氧化峰不明显；从 5 V 向 0 V 反向回扫时，没有还原峰。空白多孔硅没有峰出现。

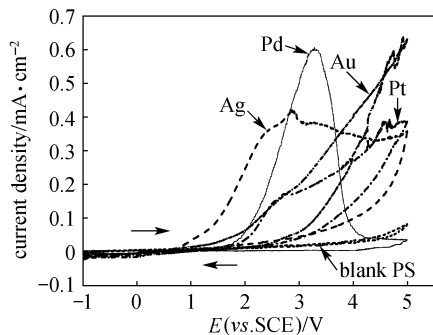


图 3 空白多孔硅和 Ag、Au、Pd、Pt 晶粒层在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 溶液中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammetry of seed layers and blank PS in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.3 晶粒层的催化特性

为考察晶粒层的催化特性，用浸入沉积 Pd 20 s 的多孔硅，在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HF}$ 溶液中，用 -3 V 的电压电沉积 Pt 100 s。用 X 射线能谱仪 (EDS) 对 Pt/Pd 的量比分析显示，Pt/Pd 原子比约为 3 : 1。

Pt/Pd 晶粒层的催化特性用电化学氧化甲醇来考察，循环伏安曲线如图 4 所示。图中虚线是晶粒层在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的空白 CV 曲线，氢的吸附峰 A 和脱附峰 B 分别出现在正向扫描时的 0.4160 V 和反向回扫时的 0.5892 V。实线是晶粒层在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 曲线，甲醇的正向和反向扫描的氧化峰分别出现在 1.4281 V (C) 和 0.8789 V (D)。甲醇氧化是研究 Pt 合金催化特性的常用体系，两个氧化峰是其特征峰^[15-16]。

3 微反应器和微换热器结构集成

图 5 (a) 为多孔硅的结构示意图。多孔区域直径 $\phi 4 \text{ mm}$ ，面积 12.56 mm^2 ，孔隙率约 89%，总孔容积约 0.0224 mm^3 。多孔形貌大而浅，有利于传热和传质，反应效率高。用 10% 的 HF 去除多孔表面土黄色的氧化层，露出约 $3 \mu\text{m}$ 厚的空隙层，用来负载催化剂。图 5 (b) 为镍阳模与多孔

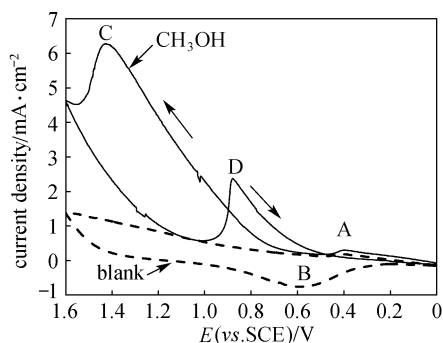
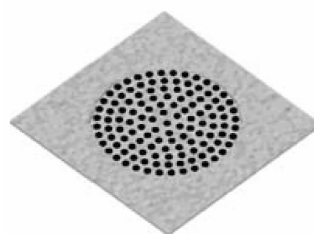
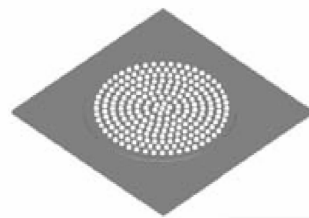


图 4 甲醇在负载 Pt/Pd 催化剂的多孔硅上的氧化循环伏安曲线

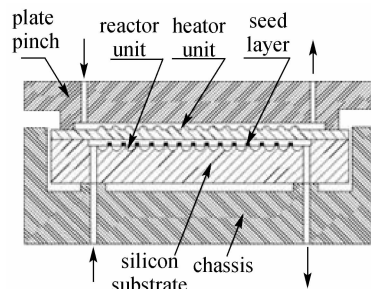
Fig.4 CV of methanol electro-oxidation on PS deposited Pt/Pd (scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)



(a) PS template



(b) Ni positive template



(c) microreactor integrated with microheater and catalyzer

图 5 微反应器元件结构示意图

Fig.5 Schemes of microreactor components

硅结合面的结构示意图。模板上有一个直径 $\phi 4 \text{ mm}$ 、高约 $3 \mu\text{m}$ 的圆形凸台，凸台上布满了岛状颗粒，与多孔硅的孔洞相对应，岛状颗粒间是环形

的间隙, 深度约 $2\ \mu\text{m}$, 与多孔硅的棱边相对应。图 5 (c) 是集成了微换热器的贵金属催化微反应器的结构示意图。负载了催化剂的多孔硅作为微反应单元固定在底板上, 用微技术加工出反应介质进出的微通道。镍阳模覆盖到多孔硅上, 上面压上压板, 制成微换热单元, 用来给反应单元提供热量或移走热量, 换热介质在环形微流道中流动。

4 结 论

多孔硅上能用浸入沉积的方法直接制备 Ag、Au、Pd 和 Pt 的晶粒层, Ni 膜的制备要用化学镀和电镀。金属沉积层优先生长在孔边上, 并不填充孔洞, 可以用来制备微反应器。甲醇的电化学氧化实验表明, 多孔硅上负载少量贵金属可以达到催化反应的目的, 负载量需要根据具体的反应体系确定。制备的镍阳模由于具有环形微流道, 可以用作微换热器, 以冷却或加热反应介质。

用此方法构想的热集成的贵金属催化微反应器加工相对简便, 成本较低, 硅基底能适应大多数反应介质和反应温度, 有潜在的应用前景。

References

- [1] Ehrfeld W, Hessel V, Lowe H. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry* (微反应器——现代化学中的新技术). Luo Guangsheng (骆广生), Wang Yujun (王玉军), Lü Yangcheng (吕阳成), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 235
- [2] Gregory T A K. *Micromachined Transducers Sourcebook* (微传感器与微执行器全书). Zhang Wendong (张文栋), trans. Beijing: Science Press, 2003: 13
- [3] Chang Y L, Ye W C, Ma C L, Wang C M. The thermodynamic model of open circuit potential for electroless deposition of Ni on silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (10): 677
- [4] Sumida T, Wada Y, Kitamura T, Yanagida S. Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel. *Langmuir*, 2002, **18**: 3886
- [5] Jiang Xiaoxia (姜晓霞), Shen Wei (沈伟). *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating* (化学镀理论及实践). Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 91
- [6] Tong H, Wang C. Electroless deposition of Ag on Pd-activated TiN/p-Si (100) substrate. *Appl. Phys. A*, 2005, **81** (1): 137
- [7] Jing Fenning, Tong Hao, Wang Chunming. Cyclic voltammetry study of silver seed layers on p-silicon (100) substrates. *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**: 877
- [8] Tong Hao (佟浩), Wang Chunming (王春明). Application study of open circuit potential-time technology and atomic force microscopy on Si (100) /solution interface in Ag electroless deposition. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2002, **60** (11): 1923
- [9] Jing F, Tong H, Kong I, Wang C. Electroless gold deposition on silicon (100) wafer based on a seed layer of silver. *Appl. Phys. A*, 2005, **80**: 597
- [10] Tong Hao (佟浩), Qiao Zhiqing (乔志清), Jing Fenning (景粉宁), Li Mengke (李梦柯), Wang Chunming (王春明). Investigations of smooth function of polyethylene glycol surfactants on the electrolessly deposited silver film. *Electrochemistry*(电化学), 2003, **9** (1): 81
- [11] Zhang Xiaoge Gregory. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide* (硅及其氧化物的电化学). Zhang Junxi (张俊喜), Zhang Daquan (张大全), Xu Qunjie (徐群杰), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 312
- [12] Oskam G, Long J G, Natarajan A, Searson P C. Electrochemical deposition of metals onto silicon. *J. Phys. D*, 1998, **31**: 1927
- [13] Ubara H, Imura T, Hiraki A. Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO_x by HF treatment. *Solid State Commun.*, 1984, **50** (7): 673
- [14] Morinaga H, Suyama M, Ohmi T. Mechanism of metallic particles growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**: 2834
- [15] Wang Jianshe, Deng Xiaozhi, Xi Jingyu, Chen Liquan, Zhu Wentao, Qiu Xinping. Promoting the current for methanol electro-oxidation by mixing Pt-based catalysts with CeO_2 nanoparticles. *J. Power Sources*, 2007, **170**: 297
- [16] Zhang Jintao, Huang Minghu, Ma Houyi, Fang Tian, Pan Wei, Chen Shenhao. High catalytic activity of nanostructured Pd thin films electrochemically deposited on polycrystalline Pt and Au substrates towards electro-oxidation of methanol. *Electrochem. Comm.*, 2007, **9**: 1298