

УДК 621.315.592

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ АНОДНО ОБРАБОТАННОГО КРЕМНИЯ: ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ И ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ

С.А. ЗАВАЦКИЙ, А.В. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 22 сентября 2017*

**Аннотация.** Приведены результаты исследования влияния времени хранения и температурной обработки образцов пористого кремния на пористость, рассчитанную по двум гравиметрическим методам: неразрушающему и разрушающему. Проведено качественное и количественное сравнение двух методов расчета пористости.

**Ключевые слова:** пористый кремний, ПК, пористость, гравиметрические методы.

**Abstract.** The results of the storage time and temperature processing influence on the porosity of porous silicon are presented. Porosity of the porous silicon samples was calculated by two gravimetric methods: a semi-destructive and destructive. A qualitative and quantitative comparison of two gravimetric methods is presented.

**Keywords:** porous silicon, PS, porosity, gravimetric methods.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 110, No. 8, pp. 21-25**  
**Gravimetric methods for determining porosity  
of anodically treated silicon: features of realization and accuracy estimation**  
**S.A. Zavatski, A.V. Bondarenko**

### Введение

К настоящему времени выполнено большое количество работ, посвященных формированию пористого кремния (ПК) методом электрохимического анодирования и изучению физико-химических свойств этого материала. Эти работы были начаты в 70-х годах прошлого столетия и имели своей целью использование ПК для активации технологических процессов кремниевой микроэлектроники [1]. Исследования ПК активизировались после обнаружения его люминесценции в видимой области спектра [2]. Установлено, что в зависимости от режимов анодирования монокристаллического кремния с различным уровнем легирования и типом проводимости можно получать ПК с широким диапазоном вариации размеров и плотности каналов пор. ПК может использоваться в одной из базовых операций микроэлектронной технологии – термическом окислении кремния. Прямое термическое окисление монокристаллического кремния характеризуется достаточно большими затратами по времени, необходимыми для получения толстых (более 1 мкм) слоев оксида кремния. Решением может выступить проведение термического окисления слоев ПК большой толщины. Необходимым условием для получения качественных окислов с помощью данного метода является формирование ПК с требуемыми значениями пористости.

Еще одной из перспективных областей использования ПК является создание буферных слоев для эпитаксиального роста пленок полупроводниковых материалов на подложках кремния [3]. Буферные слои ПК могут быть однослойными или многослойными, состоящими из нескольких слоев с различной пористостью и толщиной. Для этого применения необходимо оценивать пористость ПК в диапазоне от 15 до 70 %.

Каждое из применений ПК требует получения достоверной информации о структуре и пористости материала и их зависимости от режимов изготовления. Данная работа направлена на исследование влияния времени хранения и температурной обработки образцов ПК на пористость и сравнение двух гравиметрических методов ее расчета: неразрушающего и разрушающего слой ПК.

### Методика экспериментов

Технологический процесс изготовления ПК заключался в следующем. Кремниевая пластина диаметром 100 мм, легированная сурьмой, с удельным сопротивлением  $\rho = 0,01$  Ом·см и кристаллографической ориентацией (100) разрезалась на образцы размером 3×3 см. Химическая очистка образцов кремниевых пластин проводилась путем их выдержки в течение одной минуты в растворе дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  с концентрированной серной кислотой  $H_2SO_4$ , после чего образцы тщательно промывались деионизованной водой. Далее, очищенные образцы выдерживались в водном растворе фтористоводородной кислоты HF (4,5 %) в течение одной минуты для удаления слоя оксида кремния с поверхности пластины. После удаления оксида кремния, образцы помещались в ячейку для электрохимического анодирования диаметром 1,9 см горизонтального типа, изготовленную из химически инертного материала – политетрафторэтилена. Изготовление ПК проводилось путем электрохимического анодирования образцов кремниевых пластин в электролите на основе водно-спиртового раствора, содержащего одну объемную часть 45 % HF, три объемные части деионизованной воды и одну объемную часть изопропилового спирта. В табл. 1 приведены плотности тока и время электрохимического анодирования пяти образцов кремниевых пластин. В ходе анодирования была включена лампа подсветки в зоне проведения эксперимента.

Таблица 1. Режимы электрохимического анодирования кремниевых пластин

№ образца	Плотность тока $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Время анодирования, с	Скорость роста пор, нм/с	$d$ , мкм
1	10	1200	8,41	10,1
2	20	600	20	12
3	40	330	35,97	11,87
4	80	225	51,11	11,5
5	100	180	53,67	9,66

Пористость ПК определялась двумя гравиметрическими методами: неразрушающим и разрушающим слой ПК. Неразрушающий метод заключается в следующем. Исходный образец кремния взвешивают и подвергают анодированию. Полученный образец с ПК высушивается в печи при средней температуре 90 °С в течение 45 мин в атмосфере воздуха и повторно взвешивается. Затем образец раскалывают. По полученному сколу определяют толщину слоя ПК с помощью оптического микроскопа.

Разрушающий метод также предполагает взвешивание, анодирование исходного образца кремния и последующую температурную обработку с повторным взвешиванием образца с ПК. Далее образец с ПК помещается в разбавленный раствор гидроксида калия КОН. Благодаря высокой эффективной поверхности скорость травления ПК в растворе КОН намного больше, чем монокристаллического кремния. Можно считать, что монокристаллический кремний в разбавленном растворе КОН практически не травится, а слой ПК стравливается селективно. После травления ПК образец промывается, высушивается и взвешивается третий раз. Измерения массы проводились на весах Sartorius CP225D, обеспечивающих точность измерения массы 10 мкг. Сушка образцов проводилась в печи Nabertherm P330. Для электрохимического анодирования пластин в гальваностатическом режиме использовался источник питания постоянного тока Б5-50.

### Экспериментальное исследование и обсуждение результатов

Пористый кремний представляет собой систему каналов пор и характеризуется развитой поверхностью, благодаря чему ПК способен быстро окисляться. При этом технологический процесс изготовления ПК предполагает использование жидкостей, которые попадают в каналы пор, что приводит к изменению массы образца после изготовления ПК.

Так как в основе гравиметрического метода определения пористости лежит точное определение массы образца кремния, то целесообразно изучить ее изменение во время хранения и после проведения температурной обработки. На рис. 1 представлена зависимость массы образца № 5 от времени после его изготовления.

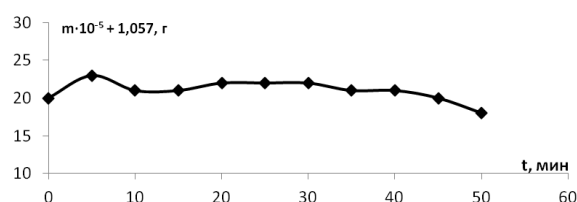


Рис. 1. Зависимость массы образца № 5 от времени без температурной обработки

Из рис. 1 видно, что изменение массы во всем диапазоне времени лежит в пределах 30 мкг, что не превышает точности измерения используемых в работе весов. Следовательно, хранение ПК после изготовления, которое не допускает его загрязнения, в течение длительного времени не приводит к изменению его массы и, как следствие, к изменению рассчитываемой пористости. Однако нельзя однозначно утверждать, что полученное значение массы, в пределах погрешности измерения, является истинной массой ПК вследствие предполагаемого наличия жидкости в виде электролита и/или воды в порах после изготовления.

На рис. 2 представлена зависимость массы того же образца от времени после температурной обработки в печи при температуре  $T_1 = 92\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в течение 45 мин. В табл. 2 представлены данные о массе образца ПК, зарегистрированные в различные моменты времени его изготовления и сушки.

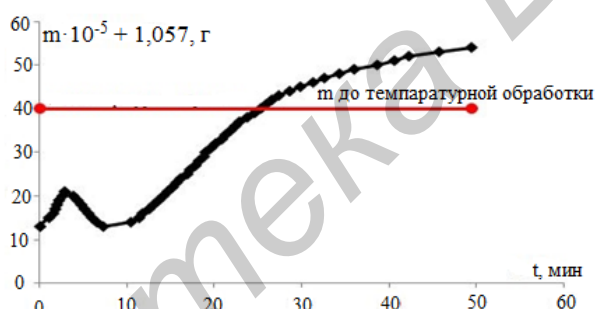


Рис. 2. Зависимости массы образца с ПК от времени после температурной обработки

Таблица 2. Данные о массе образца с ПК, зарегистрированные в различные моменты времени

Моменты времени исследования образца	Масса образца с ПК, г
До температурной обработки	1,05740
Сразу после температурной обработки	1,05713
После остывания в течение 45 мин	1,05753

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что температурная обработка после изготовления ПК приводит к уменьшению его массы в начальный момент времени. С течением времени масса образца увеличивается, достигая массы до обработки и выше. Предполагается, что общая тенденция к увеличению и превышению значений массы до обработки обусловлена образованием термического окисла. Использование неразрушающего метода определения пористости предполагает расчет по формуле

$$P_1 = \frac{m_1 - m_{2(3)}}{\rho \cdot S \cdot d} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса образца кремния до анодирования;  $m_{2(3)}$  – масса образца после анодирования и после (до) температурной обработки;  $\rho$  – плотность кремния;  $S$  – площадь области ПК;  $d$  – толщина слоя ПК.

На рис. 3 представлены зависимости пористости, рассчитанной по формуле (1), от плотности тока анодирования  $j$  для образцов ПК до и после их температурной обработки в печи при температуре  $T_1$  в атмосфере воздуха в течение 45 мин.

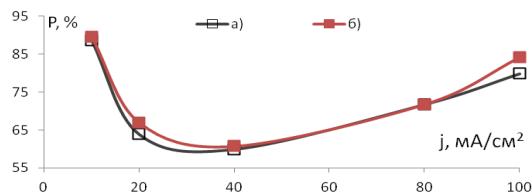


Рис. 3. Пористость ПК, оцененная по полуразрушающему методу:  
*a* – до температурной обработки; *б* – после температурной обработки в печи

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что после изготовления пористого кремния в порах остается жидкость. Последующая температурная обработка позволяет «подсушить» образец с ПК, что уменьшает вносимый жидкостью вклад в значения массы и благоприятно отражается на точности последующего расчета пористости образцов. Однако нельзя однозначно говорить о полном исключении жидкости из пор ПК и следует учитывать возможное окисление образца в ходе температурной обработки.

Использование разрушающего метода определения пористости предполагает расчет по формуле

$$P_1 = \frac{m_1 - m_{2(3)}}{m_1 - m_4} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $m_4$  – масса образца с ПК после травления в разбавленном растворе KOH.

На рис. 4 представлены зависимости пористости, рассчитанные по формуле (2), от  $j$  для образцов ПК до и после их температурной обработки в печи при температуре  $T_1$  в атмосфере воздуха в течение 45 мин.

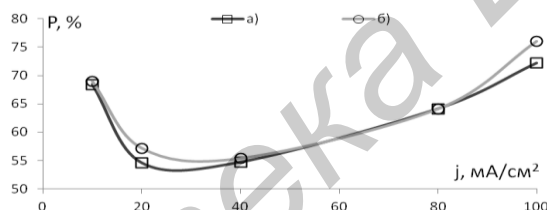


Рис. 4. Пористость ПК, оцененная по разрушающему методу:  
*a* – до температурной обработки; *б* – после температурной обработки в печи

Из рис. 4 видно, что в рамках данного метода также необходимо проводить температурную обработку образца после изготовления с целью минимизации влияния жидкости на результаты расчета пористости по формуле (2).

### Заключение

В ходе работы изготовлены образцы ПК при различных режимах электрохимического анодирования в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты в качестве электролита. Установлено, что хранение ПК после изготовления, которое не допускает его загрязнения, в течение длительного времени не приводит к изменению его массы и, как следствие, к изменению рассчитываемой пористости. В то же время температурная обработка образца с ПК приводит к уменьшению его массы в начальный момент времени вследствие испарения из пор жидкости в виде электролита и/или воды, используемой для очистки образцов. Последующее увеличение массы с течением времени, вплоть до массы перед обработкой и выше, указывает на окисление кремния во время обработки. Показано, что пористость, рассчитанная по двум гравиметрическим методам, зависит от массы жидкости, адсорбированной порами. При этом пористость, рассчитанная по неразрушающему методу, зависит также от распределения толщины ПК по диаметру, что приводит к отклонению пористости от истинных значений. Полученные результаты представляют интерес при проведении экспериментальных исследований процессов формирования ПК и показывают необходимость введения поправочного коэффициента для неразрушающего метода с целью приближения значений пористости к истинным.

*Авторы выражают благодарность В.П. Бондаренко за постановку цели работы и полезные консультации при ее выполнении.*

## Список литературы

1. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. 1978. № 15. С. 3–47.
2. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046–1048.
3. Выращивание методом МЛЭ гомоэпитаксиальных слоев кремния на поверхности пористого кремния после низкотемпературной очистки ее в вакууме/ В.Г. Шенгуров [и др.] // Микроэлектроника. 1993. Vol. 22. С. 19–21.

## References

1. Labunov V.A., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. Poristyj kremnij v poluprovodnikovoj jelektronike // Zarubezhnaja jelektronnaja tehnika. 1978. № 15. S. 3–47. (in Russ.)
2. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046–1048.
3. Vyrashhivanie metodom MLJe gomojepitaksial'nyh sloev kremnija na poverhnosti poristogo kremnija posle nizkotemperaturnoj ochildki ee v vakuume/ V.G. Shengurov [i dr.] // Mikrojelektronika. 1993. Vol. 22. S. 19–21. (in Russ.)

## Сведения об авторах

Завацкий С.А., магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Бондаренко А.В., к.т.н., заместитель проректора по научной работе Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

## Information about the authors

Zavatski S.A., master student of micro- and nanoelectronics department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Bandarenka H.V., PhD, deputy vice-rector for scientific work of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

## Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-25-756-25-58;  
e-mail: sergeyzavatski13@gmail.com  
Завацкий Сергей Андреевич

## Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovki st., 6  
Belarussian state university  
of informatics and radioelectronics  
tel. +375-25-756-25-58;  
e-mail: sergeyzavatski13@gmail.com  
Zavatski Sergey Andreevich