

# 多孔硅新的表面处理技术\*

虞献文<sup>1</sup> 陈燕艳<sup>2</sup> 应桃开<sup>3</sup> 程存归<sup>3</sup> 郁可<sup>4</sup> 朱自强<sup>5</sup>

(1 浙江师范大学数理学院, 金华 321004)

(2 浙江师范大学信息科学与工程学院, 金华 321004)

(3 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(4 山东大学物理学院, 济南 250100)

(5 华东师范大学信息与技术学院, 上海 200062)

**摘要:** 对多孔硅施加阳极氧化表面处理技术, 可有效解决多孔硅干燥时出现龟裂及坍塌, 破坏原有多孔硅的形貌和本质的问题. 阳极氧化表面处理技术就是使用少量的负离子作用于多孔硅表面, 满足 Si 分子化合价的需要, 消除悬空键, 促使多孔硅表面性能稳定, 避免结构重组产生分子间的不均匀内应力, 从而获得性能稳定、可靠、在空气中可以长期干燥保存的多孔硅.

**关键词:** 阴极还原; 阳极氧化; 表面处理技术; 厚膜

**PACC:** 3220R; 6146; 8115

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)02-0406-04

## 1 引言

多孔硅因为其独特的性质和广泛的应用价值, 自 20 世纪 90 年代以来, 成为研究热点<sup>[1~5]</sup>. 但是, 刚制备的多孔硅在其海绵状的多孔腔体内充满了腐蚀液<sup>[6]</sup>. 经过多次用去离子水冲洗后, 腔体内主要充满了水, 带水的多孔硅是没有应用价值的, 必须经过干燥处理. 然而多孔硅在干燥的过程中, 数分钟内就会产生龟裂、坍塌、脱落<sup>[2]</sup>, 破坏了原有多孔硅的形貌和本质. 因此多孔硅的稳定性问题一直影响着它的制备和应用. 如何解决多孔硅的稳定性是进行多孔硅的科学研究和应用的关键性问题.

据文献报道, 多孔硅坍塌的原因是表面张力所为, 因而有戊烷干燥法、超临界干燥法<sup>[7]</sup>、冷冻干燥法和缓慢干燥法<sup>[7,8]</sup>可以使多孔硅稳定, 尤以超临界干燥法为好, 被称为惟一的干燥方法<sup>[7]</sup>. 但是很少见到用此法处理厚膜多孔硅的报道. 本文介绍一种新的简便易行的新技术——多孔硅的表面处理技术, 可以方便快速地对厚膜多孔硅性能稳定.

## 2 表面处理技术

多孔硅的干燥过程是一个非常复杂的化学反应.

多孔硅的表面处理技术从一个新的角度考虑问题, 认为多孔硅在生成过程中, 由于阳极电流的中断, 使阳极氧化反应突然停止, 因而多孔硅表面的硅原子, 一部分正处在要与 F<sup>-</sup> 离子化合而又未化合成功的高活性状态, 即活性硅存在悬空键. 当它脱离水面时, 必然要寻求电子结合, 来满足它的化合价. 此时, 在厚膜多孔硅内部, 只要有微量悬空键一时找不到合适的价电子与之结合, 出于化合价的需要, 它必然要与邻近硅原子的价电子组成共有电子对, 因而会结构重组, 产生分子间的不均匀内应力, 导致硅分子位移. 多孔硅是一种海绵状的中空结构<sup>[6]</sup>, 比表面积可达 600m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, 内部少量的硅分子产生位移, 就容易使多孔硅坍塌, 这是多孔硅坍塌的主要原因.

多孔硅表面处理技术的总思路是: 在多孔硅干燥之前, 使用少量的正离子或少量的负离子作用于

\*国家自然科学基金(批准号:69925409)和上海市科学技术发展基金(批准号:015211066,012261028)资助项目

虞献文 男, 1947 年出生, 高级工程师, 从事半导体材料与器件研究.

2004-02-23 收到, 2004-06-25 定稿

多孔硅表面,满足悬空键的化合价,避免结构重组产生分子间的不均匀内应力,促使多孔硅表面性能稳定,然后脱离液体干燥,可以获得性能稳定、可靠,在空气中可以长期干燥保存的多孔硅。

多孔硅的表面处理技术归纳起来分阴极还原表面处理技术和阳极氧化表面处理技术两类。阴极还原表面处理技术已在文献[9]中介绍,本文主要介绍阳极氧化表面处理技术。

### 3 实验

实验采用电阻率为  $0.01 \sim 0.03 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , p 型,晶面(100)的单晶硅片。厚度  $0.5 \pm 0.15 \text{ mm}$ ,直径  $50 \pm 0.4 \text{ mm}$ 。腐蚀液采用浓度为 40% 的氢氟酸和无水分析乙醇,配置浓度比率为  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 2$ 。硅片放在腐蚀槽中进行电化学方法腐蚀,电极采用铂金,当两电极通以稳压恒流电流时,硅片上产生阳极氧化反应,生成多孔硅。我们分别制备了 10, 32, 84, 104, 180, 264, 305  $\mu\text{m}$  等不同厚度的多孔硅,多孔度为 67% ~ 69% (存在测量误差和计算误差),进行了经阳极氧化表面处理和未经阳极氧化表面处理技术的对比试验。

阳极氧化表面处理技术的方法是用含微量  $\text{H}_2\text{O}_2$  的去离子水替换腐蚀槽中的腐蚀液,也就是说可用含  $\text{O}^{2-}$  的溶液替代原来的 HF 腐蚀液。硅片为正极,铂(Pt)为负极,继续通电,溶液中的  $\text{O}^{2-}$  离子被快速而均匀地拖向阳极多孔硅内,与活性硅结合,消除悬空键,避免结构重组产生分子间的不均匀内应力,从而获得性能稳定、可靠的多孔硅。表面处理技术的成败在于控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度和通电时间。



试验中之所以采用阳极氧化的电化学方法,是考虑到电化学方法可以快速、均匀地把  $\text{O}^{2-}$  离子送入厚膜多孔硅的海绵状的微腔结构中,可以有效地在多孔硅不规则的内表面与活性硅结合,消除悬空键。

### 4 结果与讨论

为了评价阳极氧化表面处理技术对多孔硅的作用,把制得的不同厚度的多孔硅(多孔度为 67% ~ 69%)分成二组进行了阳极氧化表面处理和未经阳极氧化表面处理技术的对比试验。

未经阳极氧化表面处理技术处理的多孔硅,采

用直接在空气中自然干燥的办法。结果每片多孔硅都在干燥的过程中产生龟裂、坍塌,导致多孔硅损坏,肉眼可以看到它损坏的全过程。图 1 是损坏后在光学显微镜下放大 500 倍的照片。

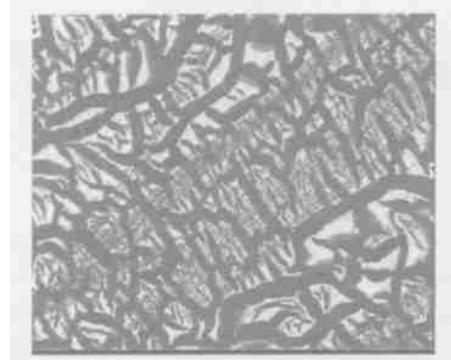


图 1 未经阳极氧化表面处理,与图 2,3,4 制备条件相同的多孔硅干燥 32 天后在光学显微镜下放大 500 倍的照片

Fig. 1 Picture 500 times enlarged under an optic microscope of porous silicon surface prepared in the same condition as the PS in Figs. 2, 3 and 4 but not treated by the anode oxidation surface treatment and conserved 32 days in the air.

经过阳极氧化表面处理技术后的多孔硅呈浅黑色,表面平整光洁,光可镜人,图 2 是它的 SEM 图像。图片显示了阳极氧化表面处理技术可极大改善多孔硅的表面性质,能够获得不会坍塌、表面平整光洁的多孔硅样品。照片还显示多孔硅呈纳米颗粒形状,颗粒直径比较均匀,为 30nm 左右。

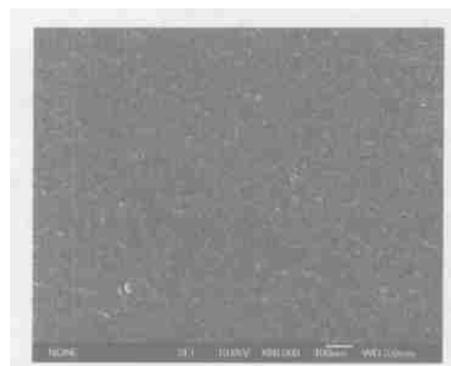


图 2 经过阳极氧化表面处理的多孔硅 SEM 图像  $d = 180 \mu\text{m}$ ;  $P = 68 \%$

Fig. 2 SEM picture of porous silicon surface treated by the anode oxidation surface treatment  $d = 180 \mu\text{m}$ ;  $P = 68 \%$

我们用原子力显微镜(AFM)观察了它的表面形貌并检测表面的平滑度,图 3 是它的表面形貌

AFM 图.原子力显微镜显示其表面在  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  范围内的均方根粗糙度  $R_{\text{ms}}$  为  $2.08\text{nm}$ ,用肉眼看起来是一面平整光洁的镜面.

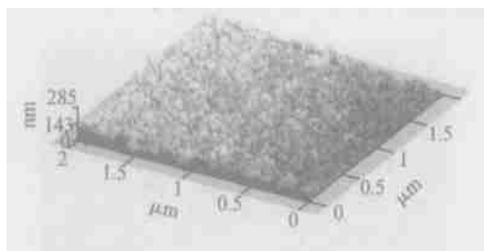


图 3 经阳极氧化表面处理,在空气中干燥保存 32 天后的多孔硅表面 AFM 三维图  $P = 68\%$ ;  $d = 180\mu\text{m}$

Fig. 3 Three-dimension AFM picture of porous silicon surface treated by the anode oxidation surface treatment and conserved 32 days in the air  $P = 68\%$ ;  $d = 180\mu\text{m}$

对制得的干燥多孔硅在空气中进行干燥保存试验,室温为  $25 \sim 42^\circ\text{C}$ ,存放时间超过 16 个月,表面没有发生变化.又划取面积为  $0.8\text{cm} \times 0.8\text{cm}$  的干燥多孔硅,在它的表面加压  $1.2\text{kg}$  的重物,其压强达到  $1.8\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  以上,多孔硅没有出现压塌现象.

把经过阳极氧化表面处理技术处理的干燥多孔硅,放入烘箱中,进行高温烘烤试验,温度高达  $300^\circ\text{C}$  以上,烘烤时间大于 2h.高温烘烤后的多孔硅,性能稳定不变、不剥落、不坍塌、表面的光洁程度不变.

对经过阳极氧化表面处理技术处理的干燥多孔硅进行镀金、光刻试验,效果很好.

阳极氧化表面处理技术目前能够处理厚度约  $200\mu\text{m}$  的多孔硅.厚度超过  $200\mu\text{m}$  的多孔硅,处理效果显著下降.

为了验证样品中  $\text{Si}=\text{O}$  键和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的存在,我们用 Nicolet 公司的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (OMNI 采样器,分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,波数范围  $4000 \sim 650\text{cm}^{-1}$ ) 对  $180\mu\text{m}$  样品进行检测.

图 4 所示是  $180\mu\text{m}$  样品的红外光谱图,图中显示 O 在波数 2115.05 和 2089.17 处存在较强的吸收峰,这表示多孔硅  $180\mu\text{m}$  样品的表面确实存在  $\text{Si}-\text{O}$  键.

经过阳极氧化表面处理技术制备的多孔硅,可以采用常温自然、常温离心脱水、吸湿剂吸湿、加热或高温烘干等干燥方法进行干燥,都能获得性能稳定的干燥多孔硅.

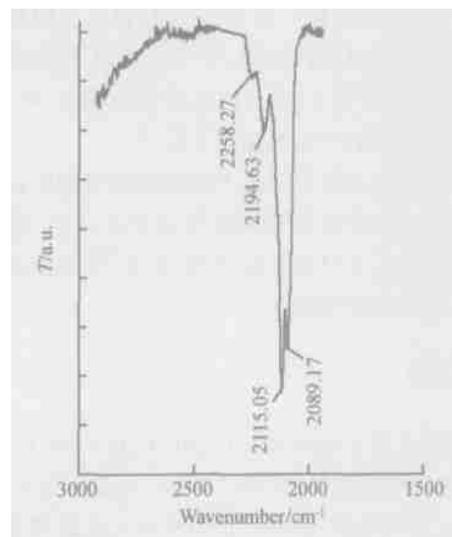


图 4  $180\mu\text{m}$  样品的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrogram of  $180\mu\text{m}$  porous silicon

## 5 结论

实验证明,阳极氧化表面处理技术能够解决多孔硅的稳定及多孔硅脱离液体在空气中长期干燥保存的问题.使用阳极氧化表面处理技术获得的多孔硅具有良好的表面平滑度、高稳定性、高抗压度和耐高温性,在空气中可以长期干燥保存.

## 参考文献

- [1] Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57:1046
- [2] Grüning U, Yelon A. Capillary and Van der Waals forces and mechanical stability of porous silicon. *Thin Solid Films*, 1995, 255: 135
- [3] Hu Shuntao, Yang Jianshu, Yuan Shuai, et al. SPM research on multilayer porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 18(1): 72 (in Chinese) [胡舜涛, 杨建树, 袁帅, 等. 多层多孔硅的 SPM 研究. *半导体学报*, 1999, 18(1): 72]
- [4] Xue Fangshi. Investigation on excited states for electrons in porous silicon and their spectra. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(3): 161 (in Chinese) [薛飏时. 多孔硅中的电子激发态及其光谱研究. *半导体学报*, 1997, 18(3): 161]
- [5] Wang Yadong, Huang Jingyun, Ye Zhizhen, et al. Optical characterization of Ge quantum dots grown on porous silicon by UHV/CVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(9): 1116 (in Chinese) [王亚东, 黄靖云, 叶志镇, 等. 多孔硅上生长 Ge 量子点的光学特性. *半导体学报*, 2001, 22(9): 1116]
- [6] Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge

- structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 2000, 38(1~3): 1
- [ 7 ] Xu Dongsheng, Guo Guolin, Gui Linlin, et al. The effect of supercritical drying and general drying for structure and property of porous silicon. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(21): 2272 (in Chinese) [徐东升, 郭国霖, 桂琳琳等. 超临界干燥和普通干燥方法对多孔硅的结构及性质的影响. *科学通报*, 1999, 44(21): 2272]
- [ 8 ] Canham L T, Cullis A G, Pickering C, et al. Luminescent anodized silicon aerosol networks prepared by supercritical drying. *Nature*, 1994, 368: 133
- [ 9 ] Yu Xianwen, Zhu Rongjin, Zhu Ziqiang, et al. The study for drying of porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(6): 663 (in Chinese) [虞献文, 朱荣锦, 朱自强, 等. 多孔硅的干燥方法研究. *半导体学报*, 2003, 24(6): 663]

## New Surface Treatment Technique of Porous Silicon \*

Yu Xianwen<sup>1</sup>, Chen Yanyan<sup>2</sup>, Ying Taokai<sup>3</sup>, Cheng Cungui<sup>3</sup>, Yu Ke<sup>4</sup>, and Zhu Ziqiang<sup>5</sup>

(1 College of Maths and Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(2 College of Information Science and Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(3 College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(4 College of Physics, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

(5 College of Information and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract :** Using the anode oxidation surface treatment technique on PS introduced can efficiently avoid the PS to crack, shrink or collapse during the natural drying process. The anode oxidation surface treatment means to use a few negative ions to effect the PS surface, to clear up dangling bonds and to satisfy the chemical valence of Si molecules, so as to avoid the asymmetry inner stress between the molecules caused by restructure and to make the PS surface performance stable. Thus the PS with steady performance which can exist in the air for a long time can be prepared.

**Key words :** cathode deoxidization; anodic oxidation; surface treatment technique; porous silicon

**PACC :** 3220R; 6146; 8115

**Article ID :** 0253-4177(2005)02-0406-04

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69925409), Science and Technology Developmental Foundation of Shanghai (Nos. 015211066, 012261028)

Yu Xianwen male, was born in 1947, senior engineer. His research interests are in semiconductor materials and devices.

Received 23 February 2004, revised manuscript received 25 June 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics