

多孔硅的干燥方法*

虞献文^{1,2} 朱荣锦² 朱自强² 应桃开³ 李爱珍⁴

(1 浙江师范大学数理学院, 金华 321004)

(2 华东师范大学信息科学技术学院, 上海 200062)

(3 浙江师范大学生命环境科学学院, 金华 321004)

(4 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 研究了多孔硅的阴极还原表面处理技术, 通过该技术获得了表面平滑度良好、稳定度高、抗压强度高和耐高温性能好且在空气中可以长期干燥保存的多孔硅样品. 在其表面上可以进行光刻、镀金等工艺, 因此, 可应用于制作器件甚至电路集成.

关键词: 多孔硅; 阴极还原; 表面处理技术,

PACC: 8115; 7830

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)06-0663-05

1 引言

自 1956 年 Uhlir^[1] 首先实现了用阳极氧化方法制备多孔硅以来, 人们一直沿用这种方法来制备多孔硅^[2]. 1990 年, Canham^[3] 发现了多孔硅在室温下的发光特性, 同时, 人们对多孔硅的微结构^[6] 和各种特性^[7-9] 也进行了大量研究. 多孔硅的比表面积可达 $600\text{m}^2/\text{cm}^3$ ^[4], 它是一种很好的感湿材料^[5]. 因此, 多孔硅的应用前景被人们看好, 在世界各地掀起了研究热潮.

在多孔硅的制备过程中, 碰到的一个难点问题是多孔硅的干燥(稳定)问题. 多孔硅制备后, 只能浸在液体中, 在液体中存放时间超过 10 天或是半个月, 其表面会逐渐出现糊状物质, 导致多孔硅损坏. 如果把制备的多孔硅脱离液体, 在空气中自然干燥, 则多孔硅在干燥的过程中, 溶液从孔中挥发出来, 多孔硅会产生龟裂, 或者产生卷曲的毛细管, 从衬底上脱落下来^[6,10], 破坏了原有多孔硅的形貌. 这一过程, 仅需几分钟的时间. 如果多孔硅不能在空气中干燥保存, 并且具有平整、光洁的表面, 那就无法在多孔硅表面上进行光刻、镀金等工艺, 更无法制作器

件, 极大地限制了多孔硅的应用. 因此获得表面平整、光洁并且容易干燥保存的多孔硅, 成为多孔硅研究的基础, 是开发多孔硅应用的基石.

针对上述问题, 人们从气液界面存在毛细管张力^[10-14] 着手, 发展了多种多孔硅干燥技术, 包括超临界干燥法^[12-14]、戊烷干燥法^[14]、冷冻干燥法^[14] 和缓慢蒸发法^[14]. 其中戊烷干燥法最简单, 但这种方法最多只能干燥厚度小于 $5\mu\text{m}$ 、多孔度较低的多孔硅, 并且还要使用中间液体. 冷冻干燥法和缓慢蒸发法, 效果也不太理想. 超临界干燥法是 1994 年 Canham 等人发明的, 它可以处理厚度较厚、多孔度较高(95%)的多孔硅, 并且处理后的多孔硅平整性和均匀性都非常好, 被称为惟一的干燥方法^[14]. 但是超临界干燥法需要人工制造超临界状态, 因此需要液态 CO_2 产生系统和高压釜, 必须控制乙醇含量低于 10ppm 以下. 在干燥过程中, 需要升、降压, 升、降温, 整个过程需要 8 h, 设备繁多, 精度控制困难, 成本昂贵, 难以操作, 实施起来相当复杂.

为了采用更简单、更有效的方法使多孔硅脱离液体干燥, 以及在空气中长期保存, 便于研究、制作器件, 本文对这个问题进行了研究.

* 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.

2002-09-21 收到, 2003-01-29 定稿

©2003 中国电子学会

2 实验

实验采用电阻率为 $0.01 \sim 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$, 晶面为 (100) 的 p 型单晶硅片, 其厚度为 $0.5 \pm 0.15 \text{mm}$, 直径为 $50 \pm 0.4 \text{mm}$.

腐蚀液采用浓度为 40% 的氢氟酸和无水乙醇, 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, 电极为铂 (Pt). 当两电极通以恒电流时, 硅片上产生阳极氧化反应, 生成多孔硅.

我们采用不同的电流密度 (11.9 、 23.9 、 31.8 、 39.8 、 47.7mA/cm^2)、不同的时间 (10min 、 0.5h 、 1h 、 1.5h 、 2h), 制备不同厚度的多孔硅, 分别做了试验, 进行了比较.

多孔硅制备后, 用阴极还原表面技术进行处理, 处理后的多孔硅, 在空气中长期干燥保存, 方便了研究、制作器件.

对获得的干燥多孔硅的表面平滑度、稳定度、抗压强度、耐高温性能进行了检测与试验, 效果很好.

3 结果与讨论

3.1 多孔硅在干燥过程中坍塌原因的分析

未经阴极还原表面处理技术处理的多孔硅存放在去离子水中, 存放时间一般只有几天, 我们在实验中发现, 存放 10~12 天后, 多孔硅表面出现糊状物质.

如果多孔硅离开水面, 多孔硅会龟裂或卷曲成毛细管状, 使多孔硅坍塌. 多孔硅坍塌的原因, 据国外文献报道是气液界面存在毛细管张力. 在理论上, 我们认为其原因主要是不均匀的化学力.

多孔硅是海绵状的微结构, 虽然用去离子水反复冲洗, 但是在微结构中难免存在一定量的 F^- . 在干燥过程中, 多孔硅内的 F^- 浓度增大, 腐蚀作用加剧, 化学反应产生的不均匀的化学力增强, 这是多孔硅坍塌的原因之一.

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, 有部分正处在要与 F^- 化合而又未化合成功的高活性状态, 也就是说, 活性硅存在悬空键. 当它脱离水面时, 必然要与空气中的其他物质化合, 生成新的物

质. 部分硅原子的悬空键, 也许会由于化合价不满足而导致结构重组, 产生分子间的不均匀内应力, 也使多孔硅坍塌.

多孔硅浸在水中随着存放时间的增长, 也会慢慢生成糊状物质, 这也是由于多孔硅表面的硅分子活性很强, 存在悬空键, 分子之间化合价不满足的原因, 有的活性硅也会与水中其他元素化合而生成一种新的物质.

在多孔硅微结构中残留的 F^- 的腐蚀作用和多孔硅表面活性 Si 分子的存在, 化学反应的化学力和结构重组产生内应力的双重作用将是多孔硅坍塌或变质的主要原因.

我们本着这个思路, 使 H^+ 与活性硅的悬空键结合, 在多孔硅表面活性硅的化学性质稳定后, 再脱离液体干燥, 这样多孔硅能够经得住气液界面毛细管张力的作用. 我们成功制备了不会坍塌的多孔硅, 证明了对多孔硅坍塌的原因分析是正确的.

3.2 阴极还原表面处理技术

考虑到 F^- 腐蚀是多孔硅坍塌或变质的原因之一, 我们使用电化学方法, 更换正负极, 把原来滞留在多孔硅内的 F^- 拉向原来的阴极 (此时的阳极), 同时又把 H^+ 拉向原来的阳极 (此时的阴极) 多孔硅内. 这样, 可以排除或者大大减弱 HF 腐蚀多孔硅的可能性, 同时, 促使多孔硅表面的活性 Si 与 H^+ 化合生成稳定的 Si—H 键. 图 1 是经过傅里叶变换红外光谱仪测定的红外光谱图. 在 2088.42 、 2115.56 、 2192.44 和 2240.92cm^{-1} 处存在较强的吸收峰, 这

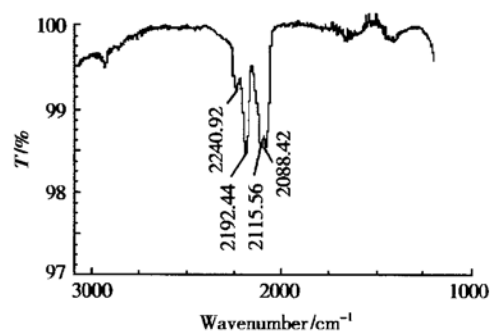


图 1 经阴极还原表面处理的多孔硅

Fig. 1 Infrared spectrum of porous silicon treated with the anodic oxidation surface treatment technique

表示多孔硅表面确实存在 Si—H 键, 而且光谱图显

示, 单个 H^+ 与活性硅的悬空键结合和多个 H^+ 与活性硅的悬空键结合的可能性同时存在. 它促使多孔硅表面活性硅分子的稳定, 达到封闭多孔硅分子表面的目的, 使多孔硅成为一种化学性质稳定的固态物体. 这个方法减弱或者消除了原有的化学反应, 避免了结构重组产生的分子间不均匀内应力的产生.

使用阴极还原表面处理技术只是对多孔硅外表面的少数活性硅进行还原, 生成稳定的 $Si-H$ 键, 从而保护多孔硅原貌不变.

3.3 干燥方法

经过上述表面处理的多孔硅, 干燥处理就成为简单的问题, 可以采用在常温下自然干燥、离心脱水、加热或高温烘干、吸湿剂吸湿等不同的干燥方法干燥, 效果都很好.

3.4 表面处理后的多孔硅形貌和特性

我们对经过阴极还原表面处理的干燥多孔硅进行了检测和试验, 重点检测表面的平滑度, 试验在空气中干燥保存的稳定度, 试验它承受异物压力的抗压强度, 也试验它的耐高温性能. 用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察它的表面形貌和检测表面的平滑度. 图 2 是多孔硅在空气中干燥保存 12 天后的放大 80000 倍的 SEM 图, 在图中可以观察到均匀的纳米硅 (纳米硅直径约为 30nm 左右) 的表面形貌.

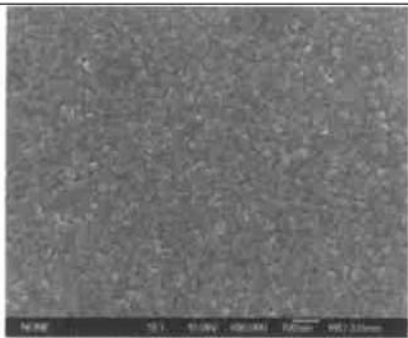


图 2 经阴极还原表面处理, 在空气中干燥保存 12 天后的多孔硅表面 SEM 图

Fig. 2 SEM image of porous silicon surface treated with cathode reduction and conserved 12 days in the air.

图 3、4 是多孔硅在空气中干燥保存 32 天后的 AFM 图. 从图中可以很明显地看出多孔硅呈丘陵地貌形状, 其表面在 $1\mu m \times 1\mu m$ 范围内的均方根粗

糙度为 $3.75nm$, 用肉眼看起来是一面平整光洁的镜面. 图 5 是未经阴极还原表面处理, 与图 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, 用肉眼已经可以观察到它的龟裂、卷曲和脱落的形貌.

对制得的干燥多孔硅在空气中进行干燥保存试验, 温度为 $25\sim 35^\circ C$, 存放时间超过 8 个月, 表面没有发生变化.

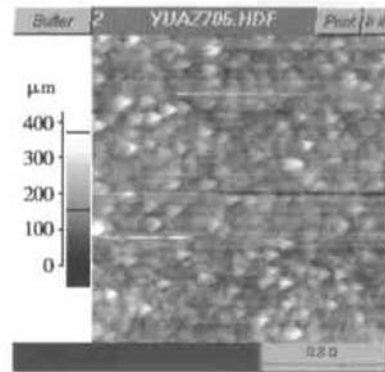


图 3 经阴极还原表面处理, 在空气中干燥保存 32 天后的多孔硅表面 AFM 二维图

Fig. 3 Two-dimension AFM image of porous silicon surface treated with cathode reduction and conserved 32 days in the air

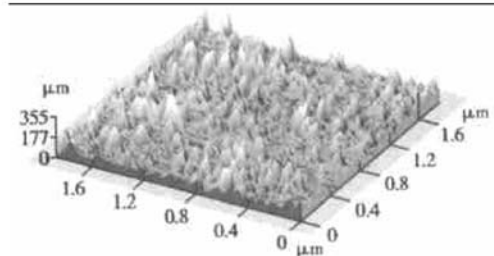


图 4 经阴极还原表面处理, 在空气中干燥保存 32 天后的多孔硅 (多孔度 $P=64\%$, 厚度 $d=182\mu m$) 表面 AFM 三维图

Fig. 4 Three-dimension AFM image of porous silicon ($P=64\%$, $d=182\mu m$) surface passed through surface treated with cathode reduction and conserved 32 days in the air

我们又划取面积为 $0.8cm \times 0.8cm$ 的干燥多孔硅, 在它的表面加压 $1.2kg$ 的重物, 其压强达到 $1.8kg/cm^2$ 以上, 多孔硅没有出现压塌现象.

把经过阴极还原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, 温度在 $300^\circ C$ 以上, 烘烤时间长于 2h. 高温烘烤后的多孔硅, 性能

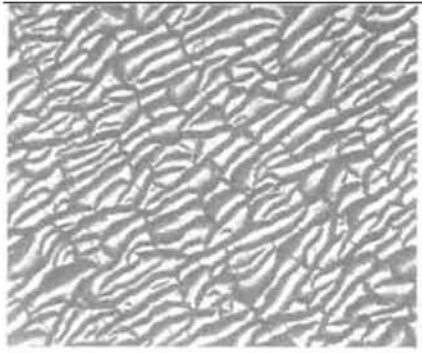


图5 未经阴极还原表面处理,与图3、4制备条件相同的多孔硅干燥32天后在光学显微镜下放大500倍的照片

Fig. 5 Map of porous silicon surface not treated with cathode reduction and conserved 32 days in the air

稳定、不剥落、不坍塌、不减少表面的光洁程度。

对经过阴极还原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,可以制备局部多孔硅。

上述试验可以证明阴极还原表面处理技术确实能够解决多孔硅的稳定问题,解决多孔硅脱离液体在空气中长期干燥保存的问题。使用阴极还原表面处理技术,获得的多孔硅具有良好表面平滑度、高稳定性、高抗压强度和耐高温性能,在空气中可以长期干燥保存。

3.5 多孔硅的厚度

用阴极还原表面处理技术可以处理多厚的多孔硅?这是一个值得研究的问题。我们分别制备了10、32、65、84、104、182、2、264、305 μm 等不同厚度的多孔硅,多孔度为64%~75%,试用阴极还原表面处理技术处理,都得到同样的效果。

4 结论

经过阴极还原表面处理技术处理的多孔硅,其干燥变成一个极其简单的工序,可采用多种不同的方法进行干燥。干燥后的多孔硅,我们经过检测和试验,证明它具有高稳定性、良好的表面平滑度、高抗压强度和耐高温性能,可以在空气中长期干燥保存,使在多孔硅表面进行镀金、光刻、电路集成、制作器件成为可能。由此可见,阴极还原表面处理技术是一种切实可行的多孔硅表面处理技术,也可以称为是一种新的干燥方法。

灵活使用阴极还原表面处理技术可以制备不同厚度的多孔硅。阴极还原表面处理技术适用于多孔硅的批量生产,为多孔硅的应用提供了一种新的方法,开辟了一条新的途径。

参考文献

- [1] Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *The Bell System Tech J*, 1956, 35: 333
- [2] Ou Haiyan, Yang Qinqing, Lei Hongbing, et al. Growth and microanalysis of thick oxidized porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(3): 260 [欧海燕, 杨沁清, 雷红兵, 等. 用氧化多孔硅方法制备厚的 SiO_2 膜及其微观分析. *半导体学报*, 2000, 21(3): 260]
- [3] Conham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1046
- [4] Ulrike G, Arthur Y. Capillary and Van der Waals and stability of porous silicon. *Thin Solid Films*, 1995, 255: 135
- [5] Shen Guifen. Luminescence mechanism and application of porous silicon. *Chinese Semiconductor Information*, 1998, 35(3): 29 [沈桂芬. 多孔硅的发光机理及应用. *半导体情报*, 1998, 35(3): 29]
- [6] Pavesi L, Mazzoleni S, Tredicucci A, et al. Controlled photon emission in porous silicon microcavities. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 3280
- [7] Hu Shuntao, Yang Jianshu, Yuan Shuai, et al. SPM research on multiplayer porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 18(1): 72 [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]
- [8] Xue Fangshi. Investigation on excited states for electrons in porous silicon and their spectra. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(3): 161 [薛筋时. 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]
- [9] 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 [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]
- [10] Gruning U, Yelon A. *Thin Solid Films*, 1995, 255: 135
- [11] Chan S, Fauchet P. M. Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 274
- [12] Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 2000, 38: 1
- [13] Canham L. T., Cullis A. G., Pickering C, et al. *Nature*, 1994, 368: 133
- [14] 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[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]

Drying of Porous Silicon^{*}

Yu Xianwen^{1,2}, Zhu Rongjin¹, Zhu Ziqiang¹, Ying Taokai³ and Li Aizhen⁴

(1 College of Information Science Mathematics and Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

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

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

(4 State Key Laboratory of Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Microsystem
and Information Technology, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The technique of porous silicon surface post-treatment using cathode reduction is reported. The porous silicon obtained by this technique is stable and has good mechanical intensity, endurance high-temperature resistance, smoothness surface, and drying to be conserved for long time in the air. It can be gilded, photoengraved and can make devices, even electric circuit integrate.

Key words: porous silicon; cathode reduction; the surface post-treatment technique

PACC: 8115; 7830

Article ID: 0253-4177(2003)06-0663-05

^{*} 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. He is engaged in the research on semiconductor materials and devices.

Received 21 September 2002, revised manuscript received 29 January 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics