

На правах рукописи

Нечитайлов Андрей Алексеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ТЕХНОЛО-
ГИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 05.02.01

Материаловедение (химическая технология)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Орданьян Сукяс Семенович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Меркушев Олег Михайлович

Доктор технических наук, профессор

Гордеев Сергей Константинович

Ведущая организация: - ОАО «РУСАЛ Всероссийский алюминиево-магниевый институт», Санкт-Петербург

Защита состоится 15 декабря 2009 г. в 15³⁰ часов в аудитории 61 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.230.07 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет).

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, факс: (812) 712-77-91, (812) 494-93-75, e-mail: dissovet@lti.gti.ru

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.т.н., профессор

И.Б. Пантелеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Повышение энергоэффективности энергетической системы страны немыслимо без развития альтернативной энергетики. Водородная энергетика – интенсивно развивающееся научно-техническое направление. Актуальность разработки и внедрения на рынок так называемых альтернативных источников и преобразователей энергии продиктовано рядом объективных причин, среди которых возрастающая вероятность энергетического кризиса и экологические проблемы, связанные с традиционной энергетикой (выхлопные газы автомобилей, тепловые станции и т. д.). Материалы на основе пористого кремния признаны перспективными при использовании их в качестве различных функциональных частей топливных элементов (ТЭ). Актуальность работы состоит в необходимости разработки кремниевых пористых материалов с заданной, однородной структурой пор, для чего необходимо понимание процессов порообразования при электрохимической технологии и причин появления краевого эффекта. Для изготовления и эффективного использования кремнепористых материалов при разработке ТЭ необходимо наличие достоверных, простых, доступных и по возможности экспрессных методов контроля, характеристики ключевых параметров материалов, таких как площадь поверхности, пористость, плотность и размеры пор.

Методы классической порометрии, основанные на низкотемпературной адсорбции азота, в ряде случаев не подходят для аттестации материалов на основе пористого кремния, особенно в случае макропористого кремния (ma-Si). Эти методы, во-первых, требуют наличия специального дорогостоящего оборудования, во-вторых, в случае характеристики макропористых кремниевых структур в силу небольшой площади удельной поверхности для проведения измерения необходимо весьма большое количество материала, зачастую сильно превосходящее технологические нужды и/или возможности. Существующий стандартный метод микроскопического контроля пористых слоев на кремнии представляется также неполным и не всегда применимым. Этому есть ряд причин. Так, сканирующая электронная микроскопия также требует специализированного дорогостоящего оборудования. Кроме того, для характеристики образца методом СЭМ необходимо сделать скол пористого слоя, что равносильно уничтожению образца. А подобные образцы зачастую уникальны. Также нельзя забывать, что СЭМ позволяет увидеть локальный участок и, как правило, не дает интегральной картины по образцу. В случае макропористых материалов, полученных с использованием фотолитографического рисунка, то есть, с заданной структурой пор нельзя гарантировать, что ожидаемая структура будет строго соответствовать заданной в силу особенностей электрохимических процессов порообразования. Поры зачастую меняют свою морфологию в процессе травления.

Работа по теме диссертации проводилась в рамках программ: Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы по лоту 1, шифр 2007-9-2.7-00-30 по теме: Разработка микротопливных элементов на основе пористого кремния и наноструктурированных материалов с использованием оригинальных отечественных нанотехнологий и промышленных технологий микроэлектроники, Грант в Программе фундаментальных исследований Отделения Физических Наук РАН «Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах».

Цель и задачи работы Изучить природу краевого эффекта при электрохимическом методе получения пористых слоев на кремнии различных типов (n-Si и p-Si), разработать технологические приемы, позволяющие минимизировать краевой эффект и получать однородные пористые слои для использования в микротопливных элементах, разработать простые физико-химические методы оценки микроструктурных параметров материалов на основе пористого кремния. В соответствии с этой целью в работе сформулированы следующие **основные научные задачи**.

1. Изучить процессы порообразования при анодном травлении монокристаллических кремниевых пластин n и p типов проводимости
2. Изучить факторы, влияющие на плотность и морфологию пор

3. Разработать методы, позволяющие контролировать появление неоднородности формирования пор in situ
4. Разработать технологические приемы, позволяющие получать однородные пористые слои для использования в микротопливных элементах
5. Разработать методы, позволяющие оценить микроструктурные параметры кремниевых пористых слоев, такие как удельная площадь поверхности, средний диаметр пор, плотность пор

Научная новизна Рассматриваемые материалы относительно новые и далеко не полностью изучены на сегодняшний день. Важная проблема электрохимической технологии, заключающаяся в краевом эффекте, имеющем место при изготовлении кремниевых пористых слоев, на данный момент полностью не решена. Эти исследования на сегодняшний день не носят систематического характера и не представляются полными для объяснения природы краевого эффекта и его устранения.

В представляемой работе впервые систематически изучены краевые эффекты, связанные с неоднородностью распределения электрического потенциала по пластине кремния в динамике травления, и краевые эффекты, связанные с неоднородностью генерации и распределения дырок. Произведено обобщение полученных данных. Эти эффекты имеют место, как при травлении n-Si с генерацией дырок посредством подсветки обратной стороны пластины, так и в случае p-Si, где поток дырок обусловлен наличием омического контакта с обратной стороны пластины.

Впервые создан и опробован новый метод окислительно-гравиметрической порометрии, имеющий применение к макропористому кремнию, позволяющий путем дозированного окисления по изменению массы и при известной толщине оксида кремния на поверхности определять удельную площадь поверхности, пористость, средний диаметр пор и расстояние между ними, поверхностную плотность пор.

Методом ДТА исследованы мезопористый и макропористый кремний, полученный из кремния n- и p- типа проводимости. Впервые показана возможность проводить сравнительную оценку площади поверхности различных типов пористого кремния при помощи ДТА. Метод наиболее подходит для мезопористого кремния.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения пластин пористого кремния без краевых эффектов для топливных элементов
2. Создан новый простой неразрушающий метод контроля внутренней поверхности образцов макропористого кремния. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю поверхность порядка $0.10 \text{ м}^2/\text{см}^3$ при площади пористой части $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщине $\sim 100 \text{ мкм}$. Метод, позволяет аттестовать макропористый кремний по основным структурным микроскопическим параметрам, определяющим его качество при использовании в качестве электродов микротопливных элементов
3. Создан метод на основе дифференциально-термического анализа, позволяющий проводить сравнительную оценку площади поверхности кремнепористых материалов
4. С использованием результатов работы создан опытный участок по производству и аттестации пластин макропористого кремния со сквозными каналами для опытного производства компактных источников питания.

Положения, выносимые на защиту

1. Изучены краевые эффекты двух типов: связанные с падением потенциала по кремниевой пластине и с генерацией дырок при электрохимическом травлении кремния. Краевые эффекты, связанные с падением потенциала, вызваны падением потенциала в удаленных от электрического контакта областях кремниевой пластины ниже критического и прекращении травления в этих областях. Краевые эффекты, связанные с генерацией дырок, при электрохимическом травлении n-Si и p-Si имеют одну и ту же природу, заключающуюся в искривлении силовых линий электрического поля и изменении вследствие этого локальной плотности тока на краю маски. Этот эффект имеет место, как при

травлении n-Si с генерацией дырок посредством подсветки обратной стороны пластины, так и в случае p-Si, где поток дырок обусловлен наличием омического контакта с обратной стороны пластины

2. Для установления момента проявления краевого эффекта в процессе электрохимического порообразования разработан метод снятия вольтамперограмм *in situ*, позволяющий прекратить процесс до сильного проявления краевого эффекта
3. Разработаны технологические приемы, позволяющие получать однородные пористые слои для использования в микротопливных элементах. Эффективным средством борьбы с прекращением травления в центре пластины являются: создание сильнолегированного слоя с обратной стороны пластины, использование по возможности толстых пластин, повышение напряжения на ячейке в процессе травления, по мере уменьшения толщины непористой части пластины в случае n-Si. Предотвращение ускоренного травления на краю маски достигается расположением окна для электролита с лицевой стороны образца относительно окон для света или контакта с обратной стороны так, чтобы проекция последних на лицевую поверхность образца вписывались в область контакта с электролитом
4. Полученные закономерности также могут быть распространены и на другие полупроводники
5. Создан новый простой неразрушающий метод контроля внутренней поверхности образцов макропористого кремния. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю поверхность порядка $0.10 \text{ м}^2/\text{см}^3$ при площади пористой части $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщине $\sim 100 \text{ мкм}$
6. Показана возможность проводить сравнительную оценку площади поверхности различных типов пористого кремния при помощи ДТА. Метод наиболее подходит для мезопористого кремния.

Апробация работы Основные результаты, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международный Форум «Водородные технологии для производства энергии», Москва 2006; 3-я Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт – Петербург). 2006; 4-ая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт – Петербург). 2007; 5th International Conference Porous semiconductors – science and technology. Sa Coma-Mallorca, Spain 10 – 14.03.2008.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ. Из них 13 статей в цитируемой российской и международной печати, 5 статей в сборниках трудов международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, библиографического списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 149 страниц, включая 30 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 108 наименований.

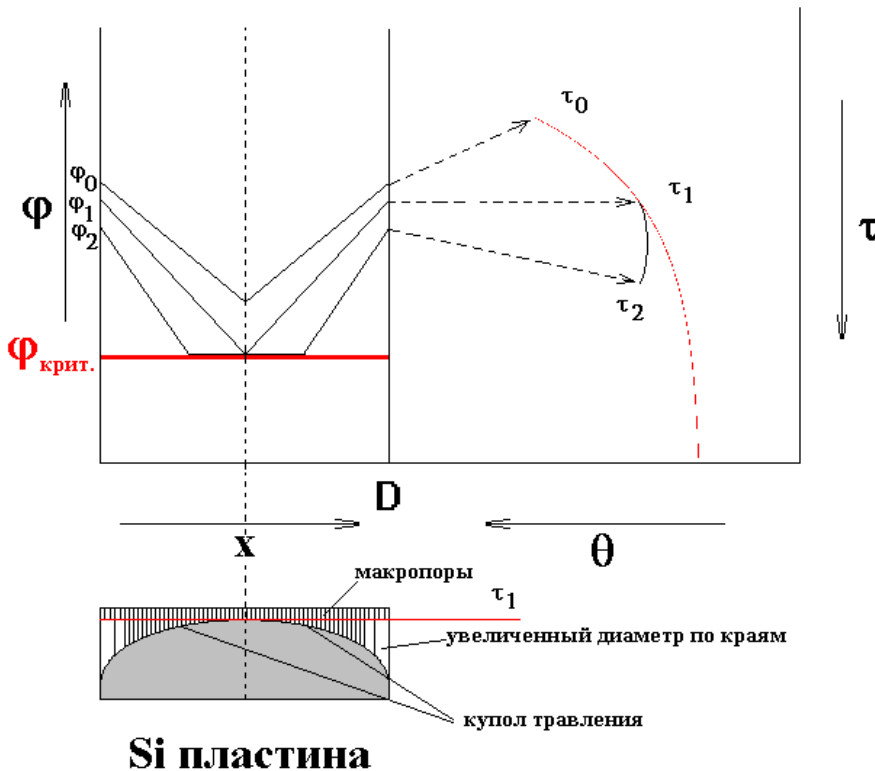
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначена предметная область работы, ее актуальность, сформулированы цель работы и задачи, которые нужно решить для достижения цели, показаны научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены защищаемые положения, кратко описана структура и объем диссертации.

В первой главе представлен обзор литературных данных по теме диссертации. Показано, что исследования краевого эффекта при электрохимической технологии пористого кремния на сегодняшний день не носят систематического характера и не представляются полными для объяснения его природы и устранения. Известные методы аттестации пористых кремниевых материалов на сегодняшний день не удовлетворительны и требуют развития.

Во второй главе описаны условия и методики проведения экспериментов.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса получения пористых слоев с различной морфологией пор методом фотоэлектрохимического и электрохимического травления при анодном потенциале ориентированных монокристаллических кремниевых пластин электронного и дырочного типа проводимости широкого диапазона электрических сопротивлений. Изучена природа появления краевого эффекта, связанная с неравномерностью распределения электродного потенциала и линий электрического поля в пластине кремния, особенно проявляющейся в тонких пластинах и/или при относительно больших ($> 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) сопротивлениях материала. Выработаны подходы, позволяющие диагностировать появление краевого эффекта в процессе травления по изменению вольтамперной кривой электрохимической ячейки (ВАХ). Разработаны технологические приемы, позволяющие свести к минимуму проявление



краевого эффекта. Для устранения негативной роли краевого эффекта предложены приемы, направленные как на создание специальной конструкции электрохимической ячейки, так и на проведение травления в специальных режимах.

Рис. 1. Изменение потенциала (ϕ) на Si пластине в процессе электрохимического травления в гальваностатическом режиме при постоянной внешней разности потенциалов, наложенной на ячейку и соответствующая кривая травления: освещенность (θ) – время (τ) (пунктир – идеальная, сплошная – реальная)

Для объяснения появления куполообразного фронта травления при кольцевом

электрическом контакте в случае фотоэлектрохимического травления n-Si с освещением обратной стороны пластины предложена рабочая модель критического потенциала, при котором прекращается травление (рис. 1). Результат такого травления с куполом показан на микрофотографии (рис. 2)

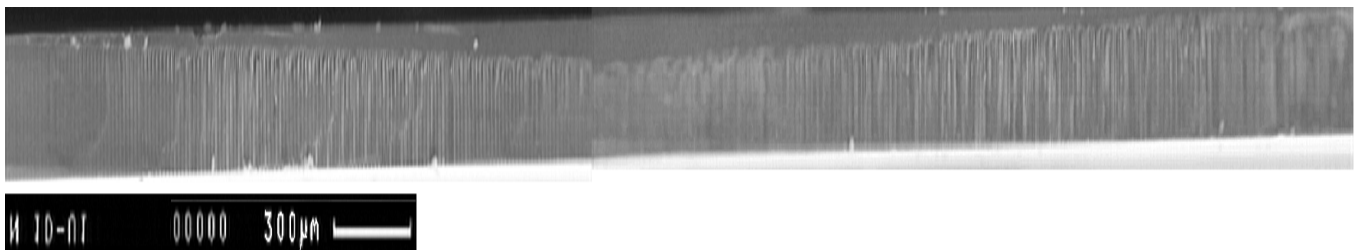


Рис. 2. Куполообразный фронт травления. SEM фотография поперечного скола центральной части кремниевой пластины. Условия травления: Si – КЭФ-15, подложка сверху, исходная толщина пластины 220 мкм, $D = 1.6 \text{ см}$; $\phi = 3.3 \text{ В}$.

Предложено контролировать процесс травления по динамике необходимой интенсивности освещения, необходимого для обеспечения заданной плотности тока – кривая травления и по

динамике полярограмм – вольтамперных характеристик (ВАХ) электрохимической ячейки в процессе травления. Кривые травления при искажении фронта травления начинают отклоняться от закона экспоненциального уменьшения (рис. 3), так как нарушается равномерность порообразования. На ВАХ по мере увеличения электрического сопротивления утончающейся подложки кремния и при искажении фронта травления происходит смещение потенциала тока насыщения в сторону больших значений (рис. 4).

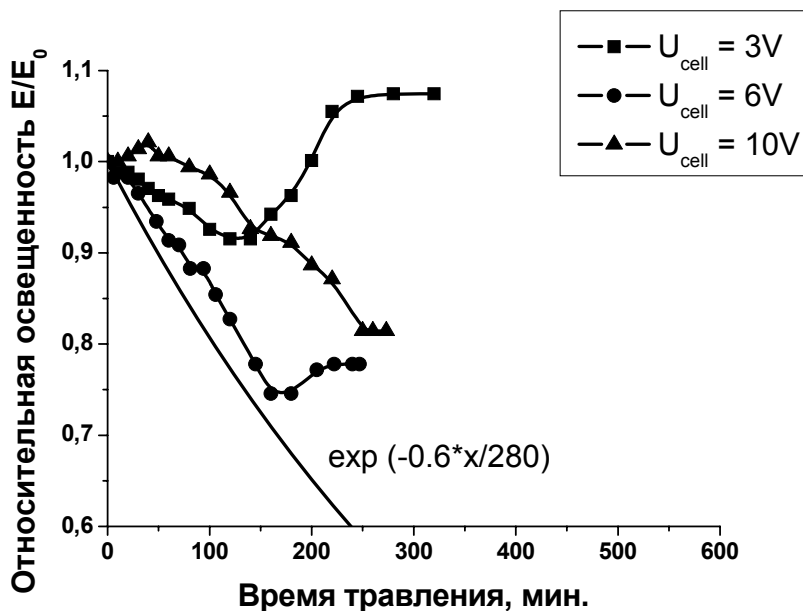


Рис. 3. Кривые травления (плотность тока ячейки $j = 6 \text{ mA/cm}^2$). Si – КЭФ-20; исходная толщина пластин 200 мкм; $D = 1.6 \text{ см}$, $D_{etching} = 1.7 \text{ см}$

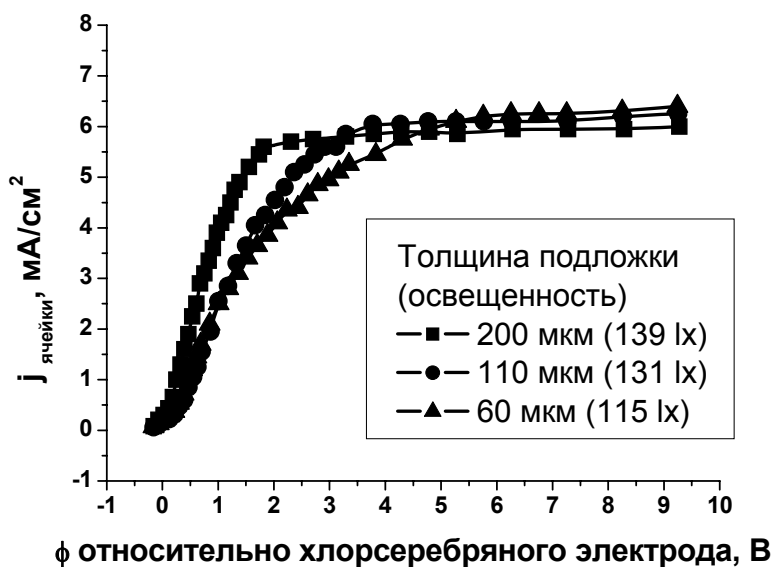


Рис. 4. ВАХ в процессе травления. Si – КЭФ-20; $D = 1.6 \text{ см}$, $D_{etching} = 1.7 \text{ см}$

Выработаны правила и технологические приемы, позволяющие выровнять фронт травления. Они заключаются в следующем.

Для получения пористых слоев большой толщины (больше 100 мкм) с плоским фронтом необходимо поддерживать потенциал выше критического на всей площади пластины на протяжении всего процесса травления. При этом желательно не допускать больших градиентов по-

тенциала, чтобы не допускать больших темновых токов. Для достижения этой цели возможны следующие пути.

1. Увеличение исходной толщины пластины, которая в свою очередь ограничена диффузионной длиной генерируемых носителей заряда в кремнии, то есть чистотой материала.
2. Повышение потенциала до величины заведомо большей критического значения. Один из вариантов – задать с самого начала избыточное значение потенциала, чтобы к концу

травления он немного превосходил необходимый минимум в центре пластины. Другой – повышение потенциала в процессе травления.

3. Снижение электрического сопротивления подложки для выравнивания потенциала на поверхности пластины. Один из вариантов – создание тонкого n^+ – слоя посредством диффузионного легирования фосфором.
4. Создание эквипотенциальной поверхности на подложке посредством использования жидкого контакта электролита (в противоположность металлической шайбе).
5. Проведение травления при пониженной плотности тока.
6. Создание на обратной стороне пластины металлической сетки, выравнивающей электрический потенциал на поверхности.

Использование метода создания n^+ – подложки позволило избежать появления купола травления. n^+ – подложку создавали путем диффузионного легирования фосфором в кварцевой трубе при 1100°C в течение 30 минут. При этом формировался хорошо проводящий слой толщиной ~ 2 мкм. Этот прием позволил существенно выровнять потенциал рабочей поверхности кремния и протравить пластину (КЭФ-20, $\delta = 250$ мкм, $D = 1.6$ см) практически на всю толщину с абсолютно плоским фронтом макропор (рис. 5) при постоянном внешнем потенциале, приложенном к ячейке. ВАХ, снятые в процессе травления практически не менялись до сквозного протравливания, что говорит о постоянстве потенциала вдоль радиуса.

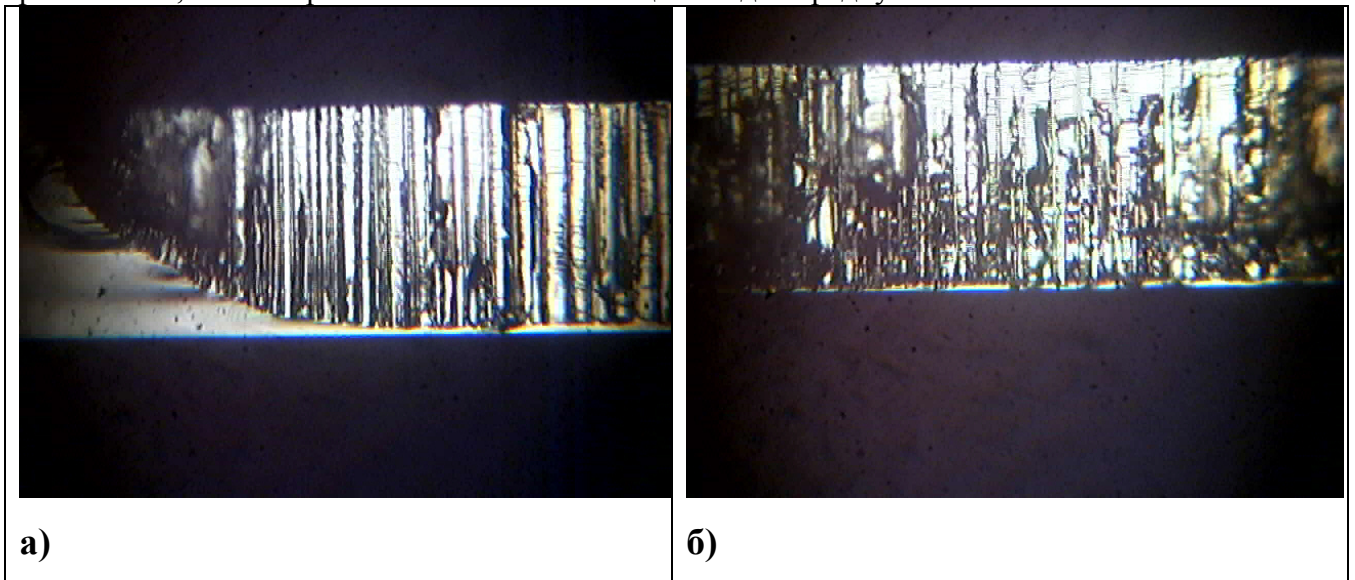
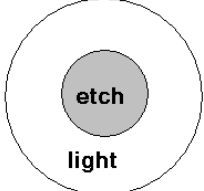
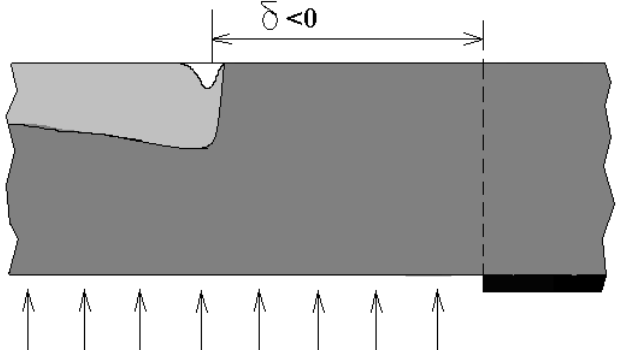
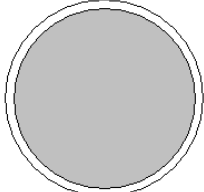
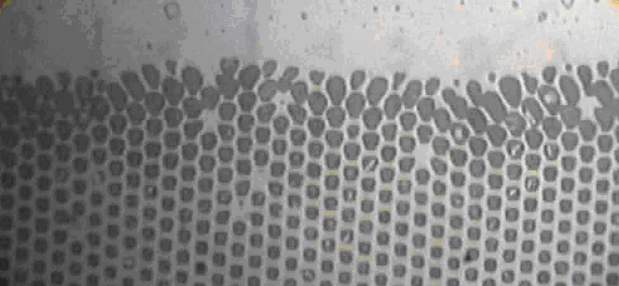
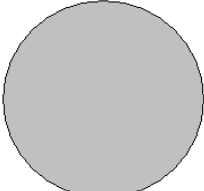
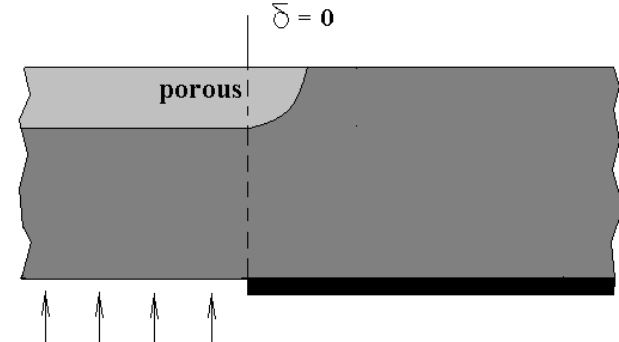
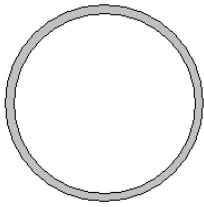
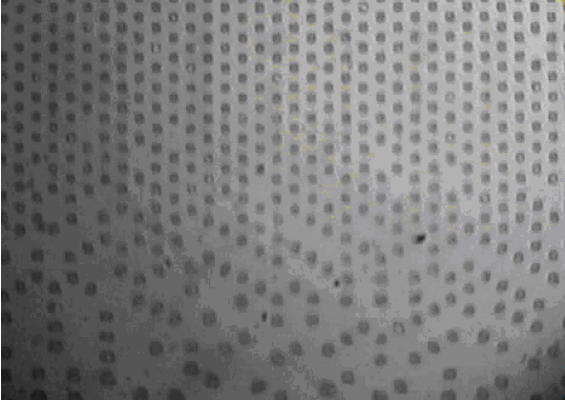
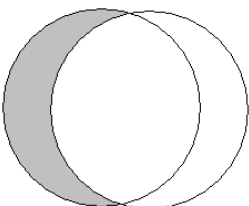
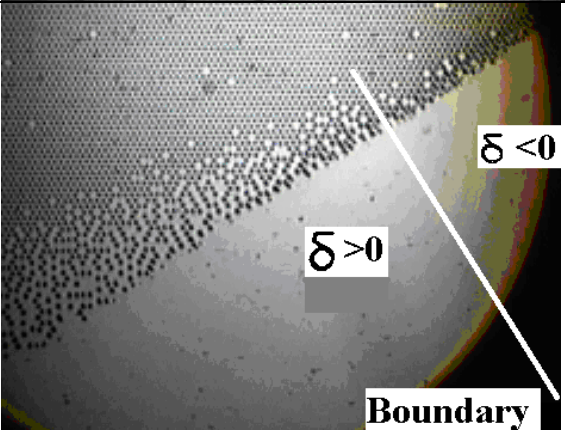


рис. 5. Ровный фронт травления при использовании n^+ – подложки толщиной ~ 2 мкм. Фотография поперечного скола а) края и б) центральной части кремниевой пластины. Условия травления: Si – КЭФ-20; исходная толщина пластины 250 мкм; $D = 1.6$ см; потенциал Si ~ 2.3 В; время травления 360 мин

Краевые эффекты, связанные с неоднородностью распределения дырок при травлении как n -Si, так и p -Si имеют одну и ту же причину, заключающуюся в искривлении силовых линий электрического поля и изменении вследствие этого локальной плотности тока на краю маски. Этот эффект имеет место как при травлении n -Si с генерацией дырок посредством подсветки обратной стороны пластины, так и в случае p -Si, где поток дырок обусловлен наличием омического контакта с обратной стороны пластины. Разработаны технологические приемы, позволяющие минимизировать краевые эффекты этого типа. Эффективным средством борьбы с ускоренным травлением на краю маски является расположение окна для электролита с лицевой стороны образца относительно окон для света или контакта с обратной стороны так, чтобы проекция последних на лицевую поверхность образца вписывались в область контакта с электролитом (табл. 1). Полученные закономерности также могут быть распространены и на другие полупроводники.

Таблица 1. Эксперименты по анодированию n-Si с подсветкой обратной стороны пластины

№	Диаметр окон	Схема эксперимента	Результат	
			Описание	Схема поперечного сечения или микрофотография обратной стороны пластины после вскрытия пор
1n	$D_l = 16 \text{ мм}$ $D_f = 10 \text{ мм}$ $D_l \gg D_f$ $\delta < 0$		<p>Ярко выраженный краевой эффект в виде канавки шириной около 1 – 2 мм по краю пористой области. Практически весь ток травления вытеснен в область канавки, травление в центральной части образца отсутствует.</p>	
2n	$D_l = 23 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta < 0$		<p>Травление по всей площади, краевой эффект в виде канавки или большей плотности пор на краю. Для образцов с затравочными ямками краевой эффект выражается в увеличении диаметра пор.</p>	
3n	$D_l = 20 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta = 0$		<p>Травление по всей площади, краевой эффект практически отсутствует.</p>	

4n	$D_l = 18 \text{ мм}$ $D_f = 20 \text{ мм}$ $\delta > 0$		<p>Травление по всей площади диаметром D_l, краевой эффект отсутствует. Плотность и глубина пор в кольце шириной δ несколько меньше, чем на остальной площади.</p>	
5n	<p>Область генерации дырок смещена относительно области травления: Слева $\delta > 0$, справа $\delta < 0$</p>		<p>В правой части заметен краевой эффект в виде канавки, слева канавка отсутствует. На границе при переходе δ через 0 имеет место изменение плотности и диаметра пор.</p>	

Таким образом, при получении кремниевых пористых материалов изучены основные закономерности анодного травления кремния.

Впервые систематически изучен краевой эффект, заключающийся в изменении пористости по краям травления, обусловленный свойствами самого кремния при его анодном растворении. Исследованы процессы электрохимического травления кремния *n*- и *p*- типа проводимости в широком диапазоне удельного сопротивления от 0.01 до 5000 Ом*см. Выявлены краевые эффекты различной этиологии, проявляющиеся при различных условиях анодирования. Краевые эффекты имеют единую природу, заключающуюся в изменении локальной плотности анодного тока и разный механизм возникновения.

Причина появления куполообразного фронта травления макропор в тонких образцах кремния при фотоэлектрохимическом травлении в ячейке с кольцевым анодным контактом связана с радиальным падением напряжения в подложке и уменьшением плотности тока в центральной части образца из-за падения потенциала до критического уровня. Исследовано влияние внешнего напряжения на форму фронта травления. Предлагаются способы регистрировать возникновение неоднородности в процессе травления по изменению зависимости интенсивности подсветки образца от времени и изменению вольтамперной характеристики.

Увеличение внешнего напряжения или увеличение толщины образца приводят к уменьшению эффекта, а создание низкоомного слоя на обратной стороне пластины позволяет его практически полностью устранить.

На примере получения макро и мезо пор в кремнии *n*- и *p*- типа проводимости проанализированы особенности электрохимического травления вблизи границы, отделяющей область соприкосновения пластины с электролитом. Показано, что краевой эффект, заключающийся в ускоренном травлении кремния на краю с маской, зависит от геометрических параметров ячейки и имеет общие закономерности как при травлении *n*-Si с освещением обратной стороны пластины, так и при травлении *p*-Si без подсветки.

Эффективным средством борьбы с ускоренным травлением на краю маски являются правильные размеры и расположение окна для электролита с лицевой стороны образца относительно окон для света или контакта с обратной стороны так, чтобы проекция последних на лицевую поверхность образца вписывалась в область контакта с электролитом.

Полученные закономерности проявляются при получении как макропористого, так и мезопористого кремния. Они связаны с сопротивлением самого материала и также могут быть распространены на процессы электрохимического травления других полупроводников.

Четвертая глава. Создан новый метод характеристики кремнепористых слоев. Для диагностики пористых слоев разработан метод окислительно-гравиметрической порометрии, позволяющий контролировать параметры пористого кремния, такие как площадь внутренней поверхности пор, пористость, средний размер пор, средний период «решетки» пор. Метод основан на дозированном термическом окислении поверхности кремния, гравиметрическом определении массы образовавшегося оксида, визуального (или эллипсометрического) определения его толщины, и, соответственно объема, и по этим параметрам определения площади поверхности, пористости и в некоторых случаях микроскопических параметров, таких как средний диаметр пор, поверхностная плотность пор.

Пусть образец Si произвольной формы (рис. 6) с исходной до травления массой M и толщиной L подвергся электрохимическому травлению в области диаметром D . После механического удаления подложки (вскрытия пор) его толщина уменьшилась до l . Масса пористого образца со вскрытыми порами равна m_0 . Затем он подвергся термическому окислению, в результате чего его масса возросла до m_{ox} , а после удаления оксида уменьшилась до значения m . Отметим, что для экспериментального нахождения перечисленных величин требуются лишь аналитические весы и толщиномер.

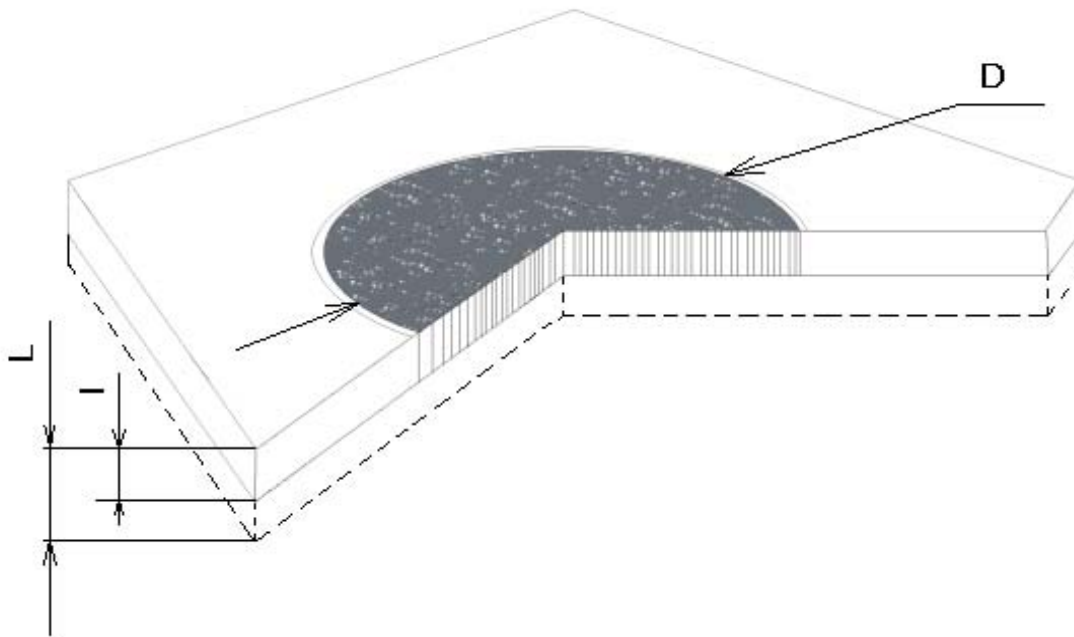


рис. 6. Схематическое изображение образца с макропористой областью.
Пористость образца

$$p = (\rho_{Si} - \rho_{por}) / \rho_{Si}, \quad (1)$$

где ρ_{Si} - плотность кремния = 2.33 г/см³,

ρ_{por} - плотность пористого кремния.

Исходная масса образца

$$M = \rho_{Si} AL \quad (2)$$

Конечная масса

$$m = 0.25 \rho_{por} l \pi D^2 + \rho_{Si} l (A - 0.25 \pi D^2), \quad (3)$$

где A – площадь исходного образца.

Умножив обе части (2) на отношение толщин $l/L=k$ и вычтя из него (3), получим формулу для расчета пористости:

$$p = \frac{kM - m}{0.25 \pi D^2 \rho_{Si} l} \quad (4)$$

Масса оксида, стравленного с образца

$$m_{ox} - m = \rho_{SiO_2} tS + 2 \rho_{SiO_2} t (A - 0.25 \pi D^2), \quad (5)$$

где t – толщина оксида, которую определяют на непористом полированном крае образца, например, по цвету,

$\rho_{SiO_2} = 2.2$ г/см³ – плотность пленки диоксида кремния,

S – полная площадь внутренней поверхности пор.

Из (5) и (2) получаем

$$S = \frac{m_{ox} - m}{\rho_{SiO_2} t} - 2 \left(\frac{M}{\rho_{Si} L} - \frac{\pi D^2}{4} \right) \quad (6)$$

Удельная поверхность пор на единицу массы:

$$S_m = \frac{S}{0.25 \pi D^2 l \rho_{Si} (1-p)} \left[\frac{cm^2}{g} \right], \quad (7)$$

на единицу объема:

$$S_v = \frac{4S}{\pi D^2 l} \left[\frac{cm^2}{cm^3} \right]. \quad (8)$$

Можно также рассчитать пористость образца до окисления - p_0 заменив в (4) m на m_0 . Для расчета поверхности по разности между массой образца до и после окисления следует учесть, что при образовании SiO_2 прибавление массы обусловлено двумя молекулами кислорода, а кремний расходуется из подложки. То есть масса SiO_2 больше, чем измеренная масса присоединившегося кислорода в 1,88 раза, что равно отношению массы молекулы SiO_2 60.09 к массе двух атомов кислорода 32.

$$S = 1,88 \frac{m_{ox} - m_0}{\rho_{SiO_2} t} - 2 \left(\frac{M}{\rho_{Si} L} - \frac{\pi D^2}{4} \right) \quad (9)$$

При получении этих соотношений делалось допущение, что толщина оксида на стенках пор такая же, как и на плоской поверхности. Если считать также, что поры представляют собой вертикальные цилиндрические каналы диаметром d , а их поверхностная плотность равна N , то из соотношений

$$p = \frac{\pi d^2}{4} N \quad (10)$$

и

$$S_v = \pi d N, \quad (11)$$

легко найти средний диаметр пор

$$d = \frac{4p}{S_v} \quad (12)$$

и среднюю плотность пор на единицу площади

$$N = \frac{S_v^2}{4\pi p} = \frac{S_v}{\pi d} \quad (13)$$

Расстояние между порами в упорядоченной треугольной решетке

$$a = \frac{1}{\sqrt{0.874N}}$$

Неупорядоченный макропористый кремний можно также характеризовать средним расстоянием между центрами соседних пор, применив к ним это соотношение, получаем

$$a = 3.77 \frac{\sqrt{p}}{S_v} \quad (14)$$

Отметим, что для нахождения p , S_m , S_v и других параметров слоя не требуется знать полную площадь образца A (образец может быть произвольной формы), и, главное, не надо разрушать образец. Более того, процесс окисления можно совместить с операцией диффузионного легирования макропористого кремния. Данный метод по чувствительности существенно превосходит адсорбционный метод, используемый в классическом варианте, например, на установке ASAP 2020.

Результаты гравиметрических измерений для трех образцов макропористого кремния с неупорядоченной решеткой пор и одного с упорядоченной приведены в таблице 2. Найденные из них по приведенным выше формулам значения диаметра, плотности пор и расстояния a также внесены в таблицу.

Таблица 2. Параметры образцов с самоорганизованными макропорами, полученных из n-Si с удельным сопротивлением 15 Ом*см.

Номер образца →	6Oct-y1		7Oct-y1	10Oct-y1	21D-y1 (упорядоченная решетка, ф/ш АТ-16)	
	Гравиметрические данные	Данные микроскопии			Гравиметрические данные	Данные микроскопии
L , мкм	350		350	350	300	
M , мг	341.35		313.50	336.8	264,35	
D , мм	15.5		15.5	15.5	14	
l , мкм	195		190	200	145	
m_0 , мг	150.65		140.45	153.45	105.35	
p_0 , %					43	
m_{ox} , мг	156.50		144.50	157.15	106.05	
m , мг	146.70		137.65	150.60	104.15	
t , мкм	0.27		0.27	0.27	0.11	
p , %	50.56		38.92	47.34	45.4	35.1
S , см ²	165		115	110	78.51	
S_v , см ² /см ³	4486		3209	2916	3520	2810
d , мкм	4.51	4.36	4.85	6.49	5.16	5
N , см ⁻²	$3.17 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^6$	$2.10 \cdot 10^6$	$1.43 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^{6*}$
a , мкм	6.01	8	7.37	8.94	7.22	8*

*) Величины заданы треугольной решеткой фотошаблона.

Наибольшую значимость и полноту метод имеет применительно к макропористым слоям, так как именно они в силу малой величины удельной площади поверхности находятся в области, малодоступной для метода порометрии, основанного на низкотемпературной адсорбции азота. Кроме того макропористые кремниевые слои в силу относительно большого диаметра пор и небольшой площади внутренней поверхности позволяют осуществить метод без разрушения образца.

Таким образом.

1. Разработан простой неразрушающий метод контроля внутренней поверхности образцов макропористого кремния. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю поверхность порядка $10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$ при площади пористой части $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщине $\sim 100 \text{ мкм}$.
2. Метод был использован для исследования площади внутренней поверхности, пористости и микроскопических характеристик кремниевых мембран со сквозными каналами в зависимости от удельного сопротивления исходного n-Si для регулярной и неупорядоченной решеток.

3. В случае мезопористых кремниевых слоев в силу малого размера пор и соответственно непористой части окисление в изотермическом режиме в качестве реализации метода окислительно-гравиметрической порометрии не подходит. Для мезопористых слоев толщина оксидной пленки должна иметь весьма небольшое значение – около нескольких нм, что труднодостижимо.

В пятой главе с использованием дифференциально-термического анализа (ДТА) в защитной (азот) и окислительной (воздух) атмосфере изучены свойства различных кремниевых пористых слоев. Сделаны выводы об особенностях и ограничениях применения метода окислительно-гравиметрической порометрии для кремниевых пористых слоев с различной структурой.

Для выявления влияния поверхностных соединений (Si-H, Si-OH, Si-F группы на поверхности кремния) на поведение мезопористого кремния (me-Si) при термическом воздействии была снята дериватограмма в атмосфере азота (рис. 7, тут и далее m – масса, г; T – температура, °C). На ней отчетливо видны два участка потери массы в температурных интервалах 35 – 185 °C с максимальной скоростью разложения при 52 °C и 185 – 542 °C с максимальной скоростью разложения при 268 °C соответственно. На низкотемпературном участке потеря массы составила 3.7%, на высокотемпературном 6.2%.

Эти участки можно объяснить разложением поверхностных соединений кремния с выделением летучих соединений, таких как: H_2 , силаны, H_2O , SiF_4 . Наличие двух хорошо различимых участков разложения свидетельствует о присутствии поверхностных соединений с различной энергией связи. Как видно по величинам потери массы доля поверхностных соединений, улетающих при термическом воздействии, довольно существенна. Однако однозначно утверждать, что эти соединения в таком же количестве будут «улетать» при термическом воздействии на me-Si на воздухе, нет оснований.

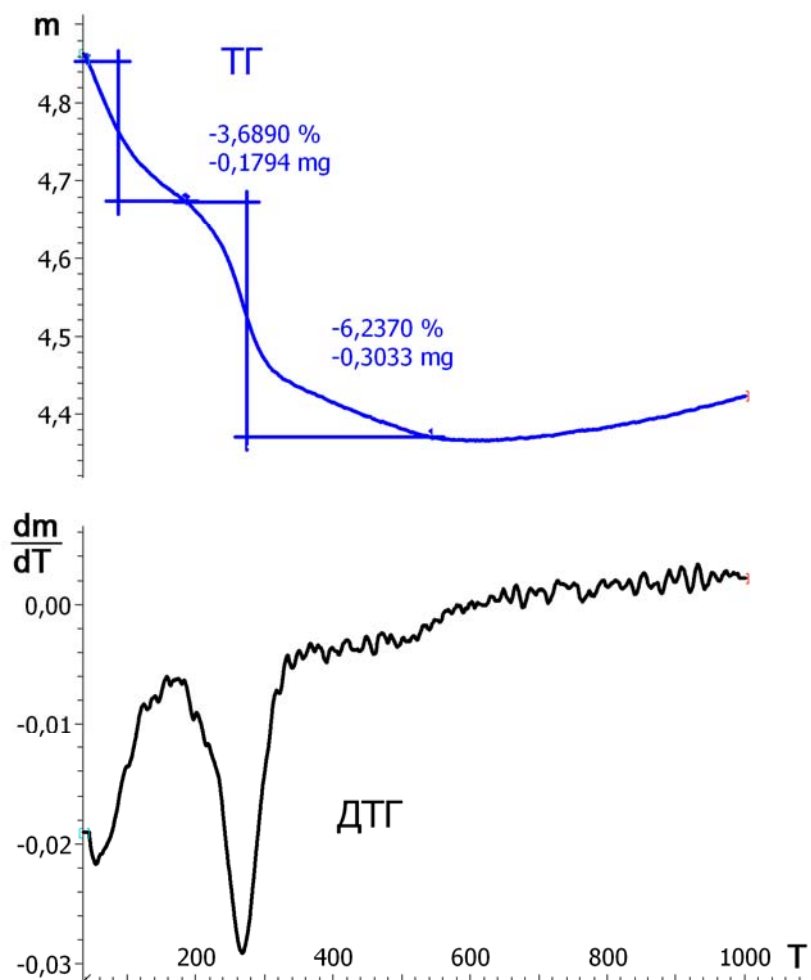


Рис. 7. Дериватограмма me-Si в азоте (динамический подъем температуры, 10 К/мин.)

Для того чтобы понять, как ведут себя поверхностные соединения на воздухе была снята дериватограмма образца me-Si сразу на воздухе и на воздухе после азота. На рис. 8 приведена дериватограмма, снятая после азота. При их сравнении видно, что при проведении ДТА сразу на воздухе прирост массы от окисления меньше, на потерю массы при разложении поверхностных соединений. Для получения полной информации о материале необходимо проводить ДТА последовательно в защитной атмосфере и на воздухе. На дериватограммах me-Si на основе КЭФ-15 и КДБ-16, снятых на воздухе, наблюдается первоначальное падение массы в 3.2 и 4.6% соответственно. Заметное окисление начина-

ется при 761 °С и 828 °С соответственно. Это, видимо, связано с меньшей удельной площадью поверхности ma-Si.

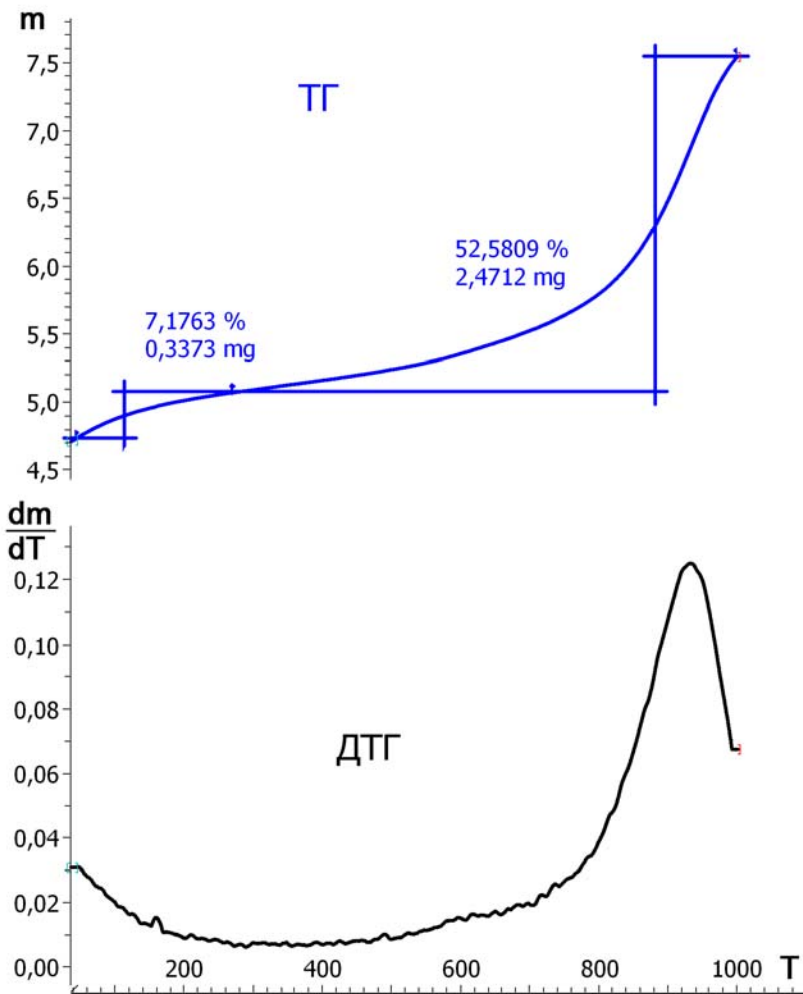


Рис. 8. Дериватограмма me-Si на воздухе после азота (динамический подъем температуры, 10 К/мин.)

Для оценки площади поверхности me-Si наиболее правильной представляется реализация термического окисления в режиме с динамическим подъемом температуры, так как при этом можно зафиксировать момент и скорость в самом начале окисления. В этом случае даже кристаллиты кремния небольшого размера будут показывать привес массы, отражающий кинетику окисления. На рис. 9 приведены нормализованные скорости окисления различных типов пористого кремния, полученные в режиме динамического подъема температуры. Как видно из рисунка скорости окисления в конечной точке дериватограммы заметно различаются.

Для me-Si и ma-Si на основе КЭФ-15 это отличие в 50 раз. А для температуры 773 °С, на начальном этапе окисления, скорости отличаются в 250 раз, а при 750 °С – в 407 раз.

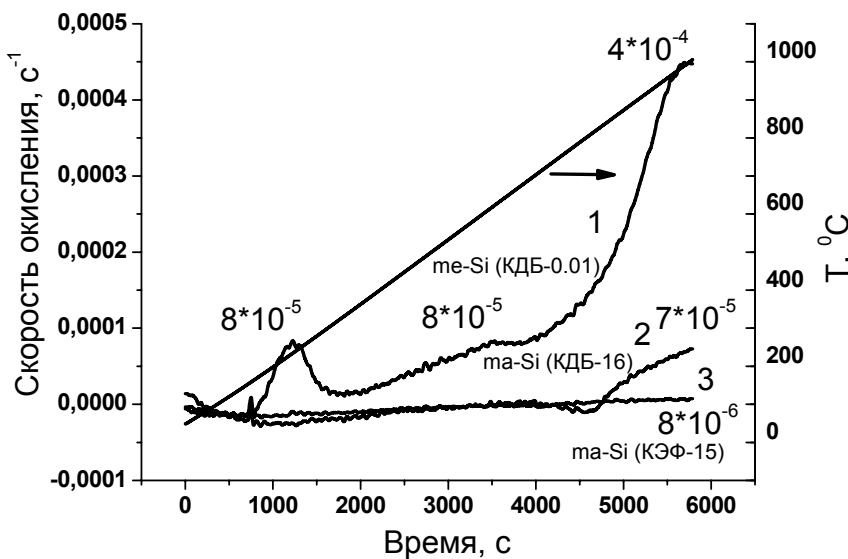


Рис. 9. Дифференциальные термогравиметрические кривые различных типов пористого кремния на воздухе

То есть, удельная площадь поверхности me-Si в этом случае составляет $0.19 \cdot 407 = 77 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к литературным данным. Также отличаются скорости окисления макропористого кремния, полученного из КЭФ-15 и КДБ-16, что соответствует большей плотности пор в

случае КДБ-16 (микроскопические данные).

Таким образом, проведены комплексные исследования пористых кремниевых материалов методом дифференциально-термического анализа. Показано, что исследованные образцы мезопористого кремния в атмосфере азота имеет две ступеньки потери массы в температурных интервалах 35 – 185 °С и 185 – 542 °С. На низкотемпературном участке потеря массы составила 3.7%, на высокотемпературном 6.2%. Эти процессы могут быть связаны с разложением поверхностных соединений кремния, доля которых в мезопористом кремнии с развитой поверхностью высока, и образованием летучих продуктов. Причем в состав летучих продуктов может входить и часть кремния (SiF₄, силаны). Очевидно, в me-Si присутствуют два типа соединений, каждый из которых разлагается при своей температуре. Следовательно, для получения полной картины и достоверных данных при исследовании поведения мезопористого кремния при термическом воздействии необходимо проводить два последовательных анализа – в защитной атмосфере и на воздухе.

Методом ДТА в режиме динамического подъема температуры зафиксировано наличие двух дисперсных фаз me-Si (me-Si – семейство материалов), окисляющихся при низкой (35 – 270 °С) и высокой (270 – 1000 °С) температуре. Доля низкотемпературной фазы составила $\sim 7.2 \cdot 0.875 = 6.3\%$ (0.875 – коэффициент пересчета O₂ в Si, считаем, что она полностью окислилась). Наличие двух фаз, окисляющихся при разных температурах, вероятно связано с присутствием пористого кремния разной дисперсности. Наличие нескольких дисперсных фаз соответствует литературным данным по травлению кремния. Наличие двух дисперсных фаз в me-Si, проявляющихся в ДТА на воздухе коррелирует с наличием двух фаз, разлагающихся при проведении ДТА в азоте – каждая дисперсная фаза имеет свои поверхностные соединения.

Метод ДТА в изотермическом режиме на воздухе плохо подходит для оценки площади поверхности мезопористого кремния по скорости окисления, так как дает заниженные результаты вероятно, в силу быстрого окисления малых кристаллитов кремния и не позволяет зафиксировать разные дисперсные фазы пористого материала.

Проведение ДТА пористого кремния в режиме динамического подъема температуры позволяет получить сравнительную оценку площади поверхности образцов, а также получить подробную информацию о наличии различных дисперсных фаз и поверхностных соединений и их количестве в материале.

В заключении подытожены основные результаты и отмечены наиболее существенные моменты представленной диссертационной работы.

ВЫВОДЫ

1. При получении кремниевых пористых материалов изучены особенности анодного травления кремния n- и p- типа проводимости в широком диапазоне удельных сопротивлений от 0.01 до 5000 Ом*см и причины появления краевых эффектов.
2. Краевые эффекты имеют единую природу, заключающуюся в изменении локальной плотности анодного тока и разный механизм возникновения
3. Причинами возникновения краевых эффектов являются: радиальное падение электрического потенциала на кремниевой пластине при использовании электрического контакта с окном для освещения; несовпадение областей освещения и травления в случае n-Si; области электрического контакта и области травления в случае p-Si.
4. Разработаны технологические приемы, позволяющие минимизировать краевые эффекты. Они заключаются в следующих приемах:

для n-Si:

- увеличение величины разности потенциалов, подаваемой на электрохимическую ячейку;
- увеличение толщины исходной кремниевой пластины
- создание n⁺ подложки с обратной травлению стороны кремниевой пластины;

для p-Si:

- расположение области контакта обратной травлению стороны кремниевой пластины так, чтобы ее проекция на травящуюся поверхность совпадала с областью травления.
5. Полученные закономерности проявляются при получении как макропористого, так и мезопористого кремния. Они также могут быть распространены на процессы электрохимического травления других полупроводников
 6. Предложены способы регистрирования возникновения неоднородности в процессе травления по изменению зависимости интенсивности подсветки образца от времени и изменению вольтамперной характеристики электрохимической ячейки.
 7. Создан новый простой неразрушающий метод окислительно-гравиметрической порометрии в изотермическом режиме для контроля внутренней поверхности образцов макропористого кремния. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю поверхность порядка $10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$ и больше при площади пористой части $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщине $\sim 100 \text{ мкм}$.
 8. Проведены комплексные исследования пористых кремниевых материалов методом дифференциально-термического анализа.
 9. Показано, что исследованные образцы мезопористого кремния в атмосфере азота имеют две ступеньки потери массы в температурных интервалах $35 - 185 \text{ }^\circ\text{C}$ и $185 - 542 \text{ }^\circ\text{C}$, что связано с наличием двух типов поверхностных соединений.
 10. Методом ДТА в режиме динамического подъема температуры зафиксировано наличие двух дисперсных фаз me-Si , окисляющихся при низкой ($35 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$) и высокой ($270 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) температуре.
 11. Проведение ДТА пористого кремния в режиме динамического подъема температуры позволяет получить сравнительную оценку площади поверхности образцов, а также получить подробную информацию о наличии материала с различной дисперсностью, поверхностных соединений и их количестве в материале.
 12. Разработана технология получения пластин пористого кремния без краевых эффектов для топливных элементов, позволяющая получать однородные пористые кремниевые материалы и характеризовать их по основным структурным микроскопическим параметрам, определяющих его пригодность при использовании в качестве электродов микротопливных элементов – площадь поверхности, средний диаметр пор, пористость, плотность пор, среднее расстояние между порами, а также проводить аттестацию кремнепористых слоев по наличию и количеству поверхностных летучих соединений, наличию и количеству нескольких пористых фаз.
 13. С использованием результатов работы создан опытный участок по производству и аттестации пластин макропористого кремния со сквозными каналами для опытного производства компактных источников питания.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Нечитайлов А.А., Астрова Е.В., Кукушкина Ю.А., Каменева С.Ю., Окислительно-гравиметрическая порометрия макропористого кремния, // ФТП, 2006 г, т. 40, выпуск 10, стр. 1254 – 1258.
2. Е. В. Астрова, А. В. Бобыль, Д. Н. Горячев, Ю. А. Жарова, С. Ю. Каменева, А. А. Нечитайлов, А. Д. Ременюк, О. М. Сресели, В. П. Улин, А. Г. Забродский, Кремниевые технологии для водородной энергетики // Тезисы докладов Международного Форума «Водородные технологии для производства энергии», Москва, Россия, 2006 г, стр. 188 – 190.

3. Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов. Методика фотометрического определения Pt в кремниевых топливных элементах // 3-я Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт – Петербург, Россия, 2006 г, стр. 112 – 114.
4. A. Nechitailov, E. V. Astrova, and Yu. A. Kukushkina, Gravimetric method to find internal surface of macroporous silicon membranes, // Phys. stat. sol. (c), 2007, v.4, No. 6, p. 1923 – 1927.
5. Е.В. Астрова, Г.В. Федулова, А.А. Нечитайлов, Краевые эффекты при изготовлении кремниевых электродов топливных элементов // 4-ая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт – Петербург, Россия, 2007г, стр. 140 – 142.
6. Нечитайлов А.А, Астрова Е.В., Исследование неоднородности фронта травления макропор в тонких пластинах n-Si, // ПЖТФ, 2007 г, т 33, выпуск 16, стр. 19 – 27.
7. А.Г.Забродский, С.А.Гуревич, В.М.Кожевин, Е.В.Астрова. А.А.Нечитайлов, О.М.Сресели, Е.И.Теруков, М.Е.Компан, Микро- и нанотехнологии для портативных топливных элементов, // Альтернативная энергетика и экология, 2007 г, № 2, стр. 54 – 59.
8. Е.В.Астрова. А.А.Нечитайлов, А.Г.Забродский. Кремниевые технологии для микротопливных элементов, // Альтернативная энергетика и экология, 2007 г, №2, стр. 60 – 65.
9. А.А.Нечитайлов, Е.В.Астрова, Методы комплексной аттестации электродов на основе пористого кремния для топливных элементов, // Альтернативная энергетика и экология, 2007 г, №2, стр. 66 – 71.
10. Г.В.Федулова, А.А. Нечитайлов, Щелочное вскрытие макропор при изготовлении кремниевых структур со сквозными каналами, // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО, 2007 г, т. 40, стр. 75-79.
11. Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Электрохимическое травление макропор в кремнии с щелевыми затравками, // ФТП, 2008 г, т. 42, № 6, стр. 762 – 767.
12. E.V. Astrova, A.A. Nechitailov. Photo-electrochemical of macro-pores in silicon with grooves as etch seeds // 5th International Conference «Porous semiconductors – science and technology», Sa Coma-Mallorca, Spain, 2008, p. 39 – 40.
13. E.V. Astrova, A.A. Nechitailov. Nonuniformity of pore depth and edge effect in silicon subjected to electrochemical etching // 5th International Conference «Porous semiconductors – science and technology», Sa Coma-Mallorca, Spain, 2008, p. 210 – 211.
14. Астрова Е.В.; Нечитайлов А.А., Краевой эффект при электрохимическом травлении кремния, // ФТП, 2008 г, т. 42, № 4, стр. 480 – 484.
15. О.С.Ельцина, Д.Н.Горячев, А.А.Нечитайлов, О.М.Сресели. Каталитические свойства химически осажденной платины в топливных элементах, // ПЖТФ, 2008 г, т. 34, № 16, стр. 36 – 40.
16. Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Рагузина Л.С., Смирнов А.Д., Федулова Г.В., Технологические аспекты изготовления электродов микротопливных элементов на основе макропористого кремния, // Альтернативная энергетика и экология, 2008 г, №10, стр. 65 – 69.
17. E. V. Astrova, 1, A. A. Nechitailov, V. A. Tolmachev, V. A. Melnikov, and T. S. Perova., Photo-electrochemical etching of macro-pores in silicon with grooves as etch seeds, // Phys. Status Solidi A, 2009, v, 206, № 6, p. 1235-1239.
18. А. А. Нечитайлов, Н. В. Глебова, Дифференциально-термическое исследование пористого кремния, // ЖПХ, 2009 г., т. 82, вып. 11, стр. 1779-1784.