

文章编号: 1004-793x (1999) 03-0027-04

化学刻蚀法制备多孔硅的表面形貌研究

程璇¹, 郑玉峰¹, 林昌健², 薛茹³

(1. 厦门大学化学系, 2. 材料科学系, 固体表面物理化学国家重点实验室,
3. 厦门大学分析测试中心, 福建厦门 361005)

【摘要】 本工作首先采用化学刻蚀法制备出各种特征的多孔硅, 然后通过扫描电镜 (SEM) 技术, 对多孔硅的表面形貌进行了表征, 并分析了多孔硅表面微结构的形成过程。

【关键词】 多孔硅; 化学刻蚀; 表面形貌; 微观结构

中图分类号: TN 304.1

文献标识码: A

Morphological Studies of Porous Silicon Surface Formed By Chemically Etching

CHENG Xuan¹, ZHENG Yu-feng¹, LIN Chang-jian², XUE Re³

(1 Department of Chemistry; 2 Materials Science, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces; 3 Center for Analysis and Testing, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

【Abstract】 Morphological studies of porous silicon surfaces, formed by chemically etching, were carried out. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize surface features of porous silicon. The forming process of porous silicon microstructures is discussed based on SEM results.

【Key words】 porous silicon; chemical etching; surface morphology; microstructure

1 前言

自 1990 年 Canham^[1]首次报道了室温下在多孔硅上观察到可见光区的强光致发光现象以来, 在世界范围内再次掀起了一股研究多孔硅的热潮, 但人们至今对多孔硅产生光致发光现象的基本原理仍然不是很清楚, 多孔硅的光电性能还未得到广泛的应用。其根本原因是多孔硅表面微结构的形成过程和发光机理缺乏足够的了解。由于多孔硅由含有非常大的表面与容积比的微小结构组成, 具有氧化速率快以及内部表面活性大的特点, 因而在多孔硅上易形成氧化膜, 从而活性装置可通过氧化多孔硅下

层来实现绝缘分离。近年来, 多孔硅主要应用于硅上绝缘体技术。

最常见的获得多孔硅的方法是在氢氟酸溶液中对硅体施加低于电抛光的恒定电流密度^[1-2]。除了电化学方法外, 多孔硅还可通过化学方法制得, 如在加有硝酸的氢氟酸溶液中通过染色刻蚀硅块得到^[3]。有关多孔硅在硅基体上的形成机理, 却一直存在很大争议, 至今还没有取得一致的看法, 极大地妨碍了多孔硅技术的实际应用。

随着现代科学技术的迅速发展, 多孔硅的应用领域也在不断发展。尽管多孔硅的光电性能至今还未得到广泛应用, 但是它结构上的奇异特性却在越来越多的领域里找到用武之地。建立在多孔硅基础

收稿日期: 1998-12-22

作者简介: 程璇 (1963-), 女, 福建长汀人, 美国明尼苏达大学博士, 厦门大学副教授。

基金项目: 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题; 国家教委留学回国人员科研启动基金

上的新电容技术^[4]和热传感器技术^[5]已经问世。另外,利用多孔硅的表面活性可以有效地去除氢氟酸中含有的ppb水平的铜离子,增强硅表面的光洁度,降低硅表面的金属污染,从而提高集成电路的性能和可靠性^[6]。多孔硅结构的均匀性及其表面形貌,是衡量其性能的主要标准之一。化学刻蚀法的特点是:方法简单,操作容易,硅片在氢氟酸介质中的腐蚀速度很大程度上受到刻蚀液组成及浓度的影响。本文着重研究了用化学刻蚀法从p-型硅片制备的多孔硅结构的表面形貌特性,并初步分析了多孔硅微结构的形成过程。

2 实验

本实验用1—3号单晶硅样品片由江苏无锡华晶电子集团硅材料厂提供,其中IV号为国外样品,硅片有关参数由厦门大学物理系帮助测定。单晶硅片的相关性质详见表1。

表1 实验用单晶硅片样品性质

样品序号	直径(mm)	厚度(mm)	电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	晶向	导电类型
1	76.2	543	0.015~0.0075	100	P
2	76.2	525	35.90	100	P
3	76.2	396	0.015~0.0075	111	P
4	152.4	325	1	100	P

将硅片(约 $1.2 \times 1.2 \text{cm}$)放入盛有50ml预先配制的清洗液($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$)烧杯中,在室温条件下浸泡10分钟,然后用二次去离子水冲洗干净。将预处理过的硅片迅速置于盛有50ml的刻蚀液烧杯中进行不同程度的化学刻蚀,实验条件列于表2。经过化学刻蚀处理的硅片用于二次去离子水冲洗干净后,置于干燥器中,迅速送到厦门大学分析测试中心进行扫描电镜(SEM)的分析。所用仪器为日本生产的日立S—520型扫描电镜,所采用的激发电位在10~25KeV范围内,所有的样品均没有镀膜。

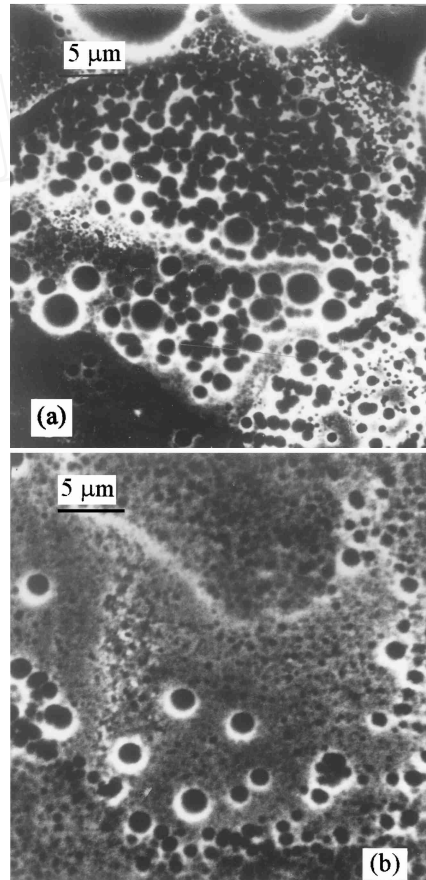
表2 实验条件

实验序号	刻蚀时间	硅样品	氢氟酸	蒸馏水	乙醇	浓硝酸
1	30min	1	1	1	—	1
2	60min	1	1	1	—	1
3	60min	2	1	—	2	1
4	120min	3	1	—	2	1
5	120min	4	1	—	2	1

注:表中电解液的数字为体积数

3 结果与讨论

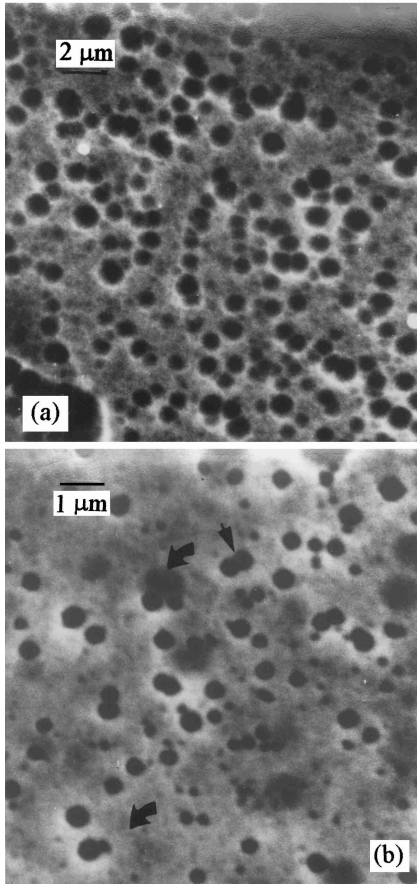
图1—2分别为通过30和60分钟化学刻蚀1# p(100)硅样品后得到的多孔结构形貌图,详细实验条件见表2。由于刻蚀液中没有加入乙醇,硅样品的表面可见大量的气泡逸出,导致硅样品悬浮在液面上大约5分钟后才沉入液底。其中图1(a)和(b)显示了相同放大倍数下化学刻蚀30分钟后硅片不同区域所形成的多孔结构的形貌,由此可见,硅表面上形成的孔洞结构非常不均匀,不同区域存在着不同孔径的孔洞,硅片表面生成的气泡对多孔结构的形成产



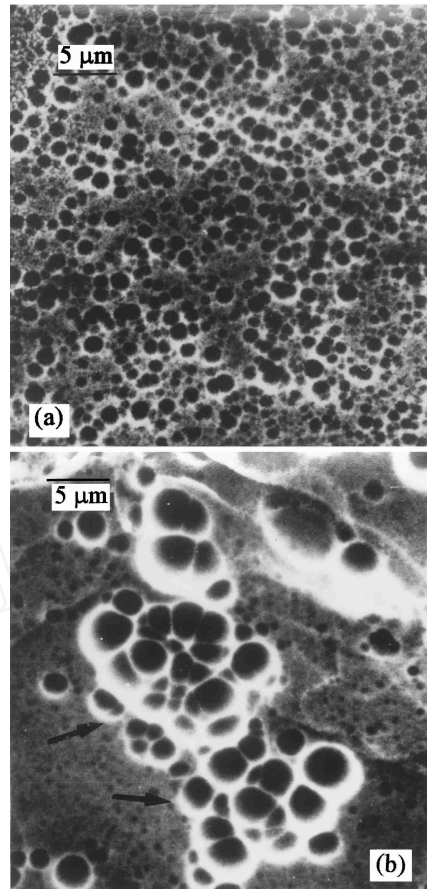
(a)与(b)分别显示硅片表面不同区域的SEM表面形貌图(不加乙醇)

生很大的影响,导致多孔结构的不均匀。图2(a)展示了化学刻蚀1#样品60分钟后得到的典型多孔硅形貌图,与图1相比,化学刻蚀60分钟后形成的多孔硅要比刻蚀30分钟后形成的多孔硅均匀,孔径大小在

1 μm 左右,孔与孔之间的硅基体呈松散的海绵状结构。图2(b)则采用高放大倍数显示了孔洞的微结构及连接孔洞与孔洞间的海绵状结构,并分别在图的上部和下部用箭头表示出两个相邻孔洞的合并现象。进一步的AFM分析表明,孔洞周围的基体为网络状结构,上面密集地分布着孔径大小在10纳米左右的微孔。图3(a)显示了在刻蚀液中加入50%的乙醇后化学刻蚀2# p(100)硅样品60分钟后得到的多孔硅形貌图,与前面没有加乙醇时化学刻蚀的硅样品相比,加入乙醇后的硅样品表面形成的多孔硅结构比较密集,且孔洞的大小比较接近(孔径仍在1 μm)左右,但在硅片的局部可见多孔的聚集现象(主要出现在硅片的边缘),如图3(b)箭头的所示。显然,孔与孔的兼并或多孔的聚集导致多孔硅微结构的均匀性大大降低。此外,刻蚀液中未加入乙醇得到的多孔硅结构的均匀性也较差。



(a)与(b)的放大倍数不同
图2 1# 样品化学刻蚀60分钟后的SEM表面形貌图(不加乙醇)



(a)与(b)的放大倍数不同
图3 2# 样品化学刻蚀60分钟后的SEM表面形貌图(加50%乙醇)

图4为化学刻蚀p(111)3#样品120分钟后得到的多孔硅结构形貌图,详细的实验条件见表2。图中显示的孔洞呈典型的网络状结构,孔径范围约为0.3~0.5 μm 。采用与图4相同的实验条件刻蚀4# p(100)硅样品得到的多孔结构形貌图见图5。图5(a)为硅表面形成的多孔结构全貌图,由于存在多孔合并及聚集现象,不可避免地造成有些孔洞的孔径大小不一。图5(b)为高放大倍数下得到的孔洞微结构形貌图,与图4显示的网络结构很接近。总的说来,化学刻蚀p-型硅片120分钟后得到的孔洞结构较前几个样品要均匀。

3.1 多孔硅的表面形貌特点

通过化学刻蚀法,我们已经获得了一批具有一定特征的多孔硅,根据孔径的大小,可粗略地分为三个等级,即小孔(<0.3 μm);中孔(0.3~0.5 μm);和大孔(>0.5 μm)。同时,还得到一些复合型的孔洞结

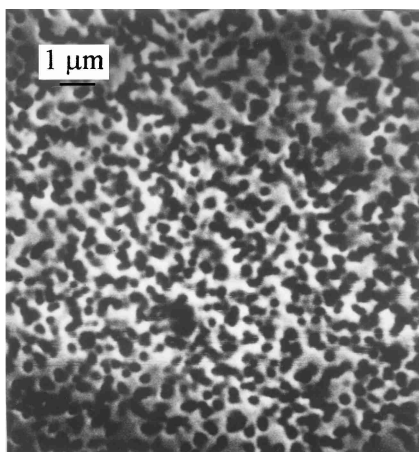
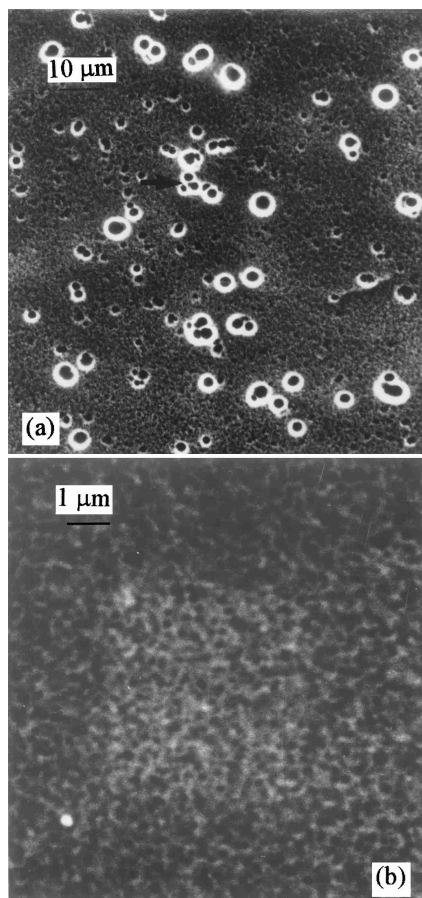


图4 3# 样品化学刻蚀120分钟后的 SEM 表面形貌图



(a) 为多孔结构全貌, (b) 高倍数下形貌
图5 4# 样品化学刻蚀120分钟后的 SEM 表面形貌图

硅基体上生成大孔, 随着刻蚀的进一步进行, 在大孔孔壁上又生成一系列小孔结构。

3.2 多孔硅的形成过程

多孔硅的形成是一个十分复杂的过程, 多孔硅的微结构与硅体性质如硅片种类、掺杂浓度等和实验参数如光照、温度、介质组成以及浓度等有着密切的关系却是众所周知的, 通过对大量多孔硅表面形貌的观察与分析, 以下, 我们对其形成过程进行探讨。

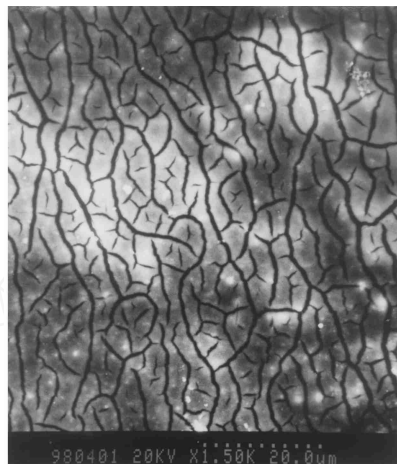


图6 多孔硅形成初期的网络状结构

初期阶段: 在化学方法制备多孔硅的过程中, 硅样品在以氢氟酸为主的介质中被腐蚀, 但这种腐蚀是不均匀的, 其结果就表现为在硅基体表面形成纵横交错的网络状结构, 而每一个网格内则包含了一个颗粒状的结构 (如图6所示)。随着电解时间的延长, 颗粒将陆续从网格内脱落, 结果基体表面就为纯粹的网络所覆盖。当然, 网络的形成必须具备一定的条件, 一般地说, 刻蚀强度即刻蚀液浓度不能太大, 否则, 基体将发生深度裂变, 造成毫无规则的颗粒脱落, 从而使网络无法形成。

中期阶段: 网络状的结构形成以后并不是一成不变的, 随着刻蚀时间的延长, 硅基体表面将进一步裂变为更小的颗粒, 且裂变将反复进行, 颗粒将变得越来越细小, 颗粒表面出现孔洞, 连接颗粒之间的基体也随着发生变化。由于单晶硅在氢氟酸介质中的腐蚀是不均匀的, 这些颗粒为不规则的圆锥状, 颗粒之间存在着孔隙, 而这些孔隙正是我们所寻求的微孔结构。同时, 由于孔隙之间的联结十分紧密, 所以这些孔隙从整体上看起来类似于海绵状或网络状的疏松结构 (如图2和图5所显示的表面形貌)。

后期阶段: 前面已经提及, 多孔硅的形成过程是 (下转22页)

构, 如大孔套小孔。此种结构的出现, 一般是首先在

试样术后15天、60天及180天的组织学观察结果如图2所示。结果表明,术后15天可见涂层与骨接触处骨细胞成分丰富,附着紧密,无纤维包裹等不良反应发生(见图2(a))。遗憾的是植入37天后的试样因处死时手术不当造成骨折而无法观察。植入60天后观察到骨生长已直接发生在涂层表面,形成了骨组织生物结合,中间没有结缔组织(见图2(b))。随着时间的增长,在骨与涂层界面骨组织长入量增多。180天后,上述生物结合稳定,且两者连接成一片并趋于原骨(见图2(c))。但观察到涂层有部分生物降解发生。另外,所有样品未见组织增生、坏死、炎症及其他排斥反应发生。

激光熔覆生物陶瓷涂层其表面具有一定粗糙度及微细孔隙,它们为骨组织长入植入体提供了通道,增大了植入材料与骨组织的接触面积,有利于骨母细胞的生长。同时,激光熔覆生物陶瓷涂层的组织形貌、尺寸及分布与活体硬组织的近似程度有所改善^[6],加之,该涂层较通常方法合成的HA陶瓷具有较低的弹性模量^[5],它必然降低硬组织对植入体的应力屏蔽效应。这些特性均为植入后的组织匹配和力学匹配提供了有利条件。故植入活体后新生骨细胞形成早、生长速度快、骨结合紧密稳定。

由于激光熔覆生物陶瓷涂层的相组成,除HA外,尚有部分 $\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等相^[5],这是导致局部区域降解发生的主要原因^[8]。降解成分(为 Ca^{3+} 、 PO_4^{3-}

离子)有可能参与新骨的形成,加速骨组织生长,并逐渐被新骨所取代。足见,激光熔覆生物陶瓷涂层具有良好的生物相容性及成骨性能。

4 结 论

1. TC_4 基激光熔覆生物陶瓷涂层组织细小,具有一定程度择优取向分布,涂层与基体为化学冶金结合,这些特征对骨组织的生物结合及稳定提供了有利条件。
2. 激光熔覆生物陶瓷涂层具有良好的生物相容性及成骨性能,无组织增生、坏死、炎症及其他排斥反应发生。

参 考 文 献

- [1] Groot K. de et al [J]. J. Biomed Mater. Res, 1987, 21: 1375
- [2] Brossa F, et al [J]. J. Mater Sci, 1994, 5: 855
- [3] 程逵,等 [J]. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 8
- [4] Y. P. Zhang, J. Ch. Gao, et al [J]. Surf. & Coat Tech., 1992, 58(2): 125
- [5] 张亚平,高家诚,等 [J]. 材料研究学报, 1998, 12(4): 423
- [6] 张亚平,高家诚,等 [J]. 金属热处理, 1998, 10: 18
- [7] 高家诚,张亚平,等 [J]. 功能材料, 1998, 29(6): 635
- [8] Kohri M, et al [J]. J. Biomaterials, 1993, 14: 299

(上接30页)

硅基体上颗粒反复裂变的过程,同时伴有裂块的脱落。显然,最终颗粒将变得足够细小。此时,硅基体表面即表现为上面所提到的类似于海绵状或网络状的疏松结构。由前面的分析结果可知,该结构由一系列的细小颗粒组成。这些颗粒还有自硅基体表面进一步脱落的可能性。这样,就会有两种途径形成孔洞结构。除颗粒间的孔隙可形成孔洞外,还有一种可能,就是颗粒从硅基体表面脱落后,一样可以形成孔洞结构。

4 结 论

采用硝酸、乙醇和氢氟酸组成的化学刻蚀液在室温条件下可获得一定特征的多孔硅微结构。孔洞的大小及均匀性与硅体性质和刻蚀液组成及浓度有关。对多孔硅微结构的SEM分析结果表明,多孔硅的形成实际上是硅基体上颗粒反复裂变的过程。在

化学刻蚀过程中,首先在硅基体上形成粗网络状结构,并从网络中裂变出颗粒,然后颗粒不断裂变并脱落,接着连接颗粒之间的基体也呈现细网络状结构。孔洞结构既可通过颗粒从硅基体表面的脱落形成,也可通过颗粒间的孔隙形成。

参 考 文 献

- [1] Canham L. T. [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046
- [2] Turner D. R., [J]. J. Electrochem. Soc., 1958, 105: 402
- [3] Beale M. I. J. Benjamin J. D. Uren M. J. Chew N. G. Cullis A. G. [J]. J. Crystal Growth, 1986, 75: 408
- [4] Lehmann V. Honlein W. Reisinger H. Spitzer A. Wendt H. W. Iller J., [J]. Solid State Tech., 1995, 99
- [5] Lang W. Steiner P. [J]. Sensors and Materials, 1960, 8(6): 327
- [6] Cheng X. Raghavan S., 1996, [R]. Sandia National Laboratory Confidential Report, U. S. A.