

## Измерение микроколичеств диоксида кремния на поверхности кремния с помощью сенсоров на основе перфторированных протонпроводящих мембран

© С.Е. Никитин,<sup>1</sup> Е.И. Теруков,<sup>1</sup> С.В. Тимофеев,<sup>2</sup> Н.К. Манабаев,<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ОАО „Пластполимер“, 195197 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
480078 Алма-Ата, Казахстан

e-mail: nikitin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 16 августа 2011 г.)

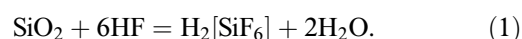
Исследована методика измерения микроколичества диоксида кремния, находящегося на поверхности кремния. Методика основана на растворении тонких слоев  $\text{SiO}_2$  в водных растворах фтористоводородной кислоты с последующим анализом полученных растворов с помощью сенсоров на основе перфторированных протонпроводящих мембран. Показана возможность количественного определения не менее  $1 \cdot 10^{-6}$  mol диоксида кремния, находившегося на поверхности кремния.

### Введение

Структуры Si– $\text{SiO}_2$  широко используют в электронной технике. Тонкие слои диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  являются одним из основных элементов микроэлектроники. Диэлектрические слои, содержащие нанокристаллы кремния, являются одним из перспективных направлений разработки оптоэлектронных приборов [1,2]. Особенностью таких структур является наличие малых количеств оксида кремния на поверхности кремния. В связи с этим существует необходимость количественного определения  $\text{SiO}_2$  в упомянутых структурах. Такой анализ необходим для контроля технологических процессов, например, установления скорости формирования слоя  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке или определения скорости травления. Количественное определение  $\text{SiO}_2$  на кремнии необходимо также для точного установления толщин и плотностей слоев и их характеристик, например, коэффициента преломления, электрической прочности. Широко распространенный способ определения толщин пленок, а следовательно, и количества  $\text{SiO}_2$  резонансно-частотным методом неприменим в случае осаждения пленок  $\text{SiO}_2$  методами CVD, термического окисления кремния, анодного окисления кремния. Оптические методы контроля толщины дают хорошие результаты при условии, что известны оптические константы слоя и ориентировочный интервал толщин. Альтернативной этим способом может быть методика, основанная на растворении слоя  $\text{SiO}_2$  в водном растворе фтористоводородной кислоты с последующим количественным анализом раствора в специальной потенциометрической ячейке. В настоящей работе изложены подходы к определению микроколичеств  $\text{SiO}_2$ , основанные на этой методике.

### Методика эксперимента и обсуждение результатов

Растворение пленок  $\text{SiO}_2$ , сформированных на поверхности кремниевых пластин, производилось в водном растворе HF, в то время как кремний, нерастворимый во фтористоводородной кислоте, оставался в твердой фазе. Растворение  $\text{SiO}_2$  происходит в соответствии с хорошо известной реакцией



В результате этой реакции в растворе изменяется концентрация ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{H}^+$ , а также появляются ионы  $[\text{SiF}_6]^{-2}$ . По изменению концентрации любого из этих ионов в принципе можно оценивать количество молей участвующего в этой реакции диоксида кремния. В настоящее время известны сенсоры для измерения концентраций ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{H}^+$ . К ним относятся электроды для измерения концентрации ионов  $\text{F}^-$  на основе  $\text{LaF}_3$ , а также стеклянные электроды для измерения концентрации ионов  $\text{H}^+$ . Однако эти способы измерения концентраций ионов даже в разбавленных фторсодержащих водных растворах наталкиваются на значительные трудности. Электроды на основе  $\text{LaF}_3$  для измерения концентрации ионов  $\text{F}^-$  могут использоваться при концентрации ионов  $\text{H}^+$  не более  $3.1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Остается возможность измерения количества прореагировавшего  $\text{SiO}_2$  по изменению концентрации ионов  $\text{H}^+$  в результате реакции (1). Однако стеклянные электроды также невозможно использовать для измерения концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворах фтористоводородной кислоты. Следовательно, необходим датчик концентрации протонов, устойчивый к воздействию фтористоводородной кислоты.

Измерение концентрации ионов  $\text{H}^+$  и, следовательно, количества растворенного диоксида кремния производилось в двухкамерных потенциометрических ячейках,

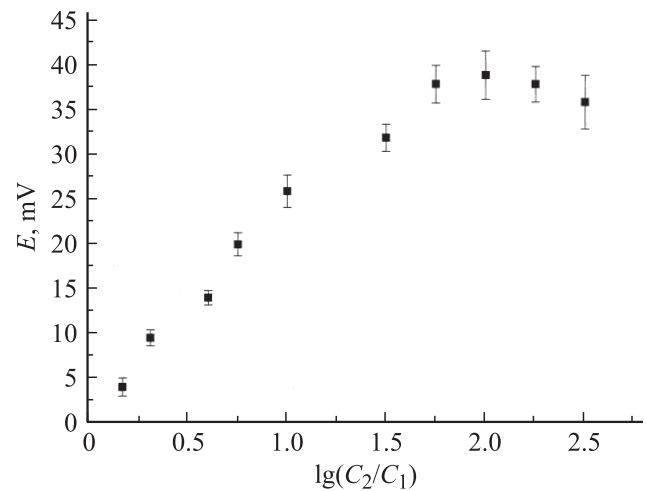
где в качестве сенсоров использовались мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе перфторированных протонпроводящих мембран [3]. МЭБ были изготовлены из перфторированных протонпроводящих мембран МФ-4СК, на обе стороны которых наносились пористые слои платины [4]. Выбор данного сенсора связан с тем, что МЭБ на основе мембран МФ-4СК обладает высокой протонной проводимостью, химической устойчивостью в водных растворах HF и хорошими прочностными свойствами, что позволяет осуществить герметизацию измерительной ячейки. Если в камеры ячейки, разделенные МЭБ, поместить два водных раствора с разной концентрацией ионов  $H^+$ , на электродах этой ячейки возникает ЭДС. Возникновение ЭДС обусловлено преимущественно протонной проводимостью мембраны. ЭДС останавливает поток протонов через мембрану из раствора с большей концентрацией протонов в раствор с их меньшей концентрацией. В связи с этим положительный потенциал накапливается на электроде, контактирующем с раствором с меньшей концентрацией протонов. Значение ЭДС определяется соотношением концентраций протонов в камерах ячейки. Величину концентрационной ЭДС можно оценить по формуле Нернста для разбавленных растворов:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (2)$$

где  $R = 8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура, К,  $z$  — заряд иона водорода  $H^+$ ,  $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$  — постоянная Фарадея,  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации протонов в растворах ( $\text{mol/dm}^3$ ).

При  $T = 298 \text{ K}$  и соотношении концентраций ионов  $H^+$   $C_2/C_1 = 2$  расчетное значение ЭДС составляет  $17.7 \text{ mV}$ .

Экспериментальная потенциометрическая ячейка представляла собой две фторпластовые камеры объемом  $1 \text{ cm}^3$ , между которыми герметично зажат МЭБ, представляющий собой ленту  $10 \times 2 \text{ cm}$ . Толщина мембраны составляла около  $200 \mu\text{m}$ , толщина электродных слоев —  $\approx 5 \mu\text{m}$ . Каждая из камер была снабжена устройством для перемешивания растворов. Напряжение снималось с электродов МЭБ. Для определения работоспособности и чувствительности методики предварительно исследовалась концентрационная зависимость ЭДС, возникающая в ячейке, в камерах которой находились растворы с различными концентрациями HF. Концентрация одного из растворов  $C_1$  была точно известна ( $C_1 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) и не изменялась во всех измерениях. Концентрация второго раствора  $C_2$  варьировалась в интервале от  $C_2 = 1.4C_1$  до  $C_2 \approx 10^2 C_1$ . Измерения проводились при комнатной температуре. Время установления ЭДС составляло около 7–10 min. Зависимость строилась в координатах  $E \sim \lg(C_2/C_1)$  (рис. 1). Экспериментальное значение ЭДС было примерно вдвое меньше вычисленного по формуле (2), а линейная зависимость ЭДС от  $\lg(C_2/C_1)$  удовлетворительно



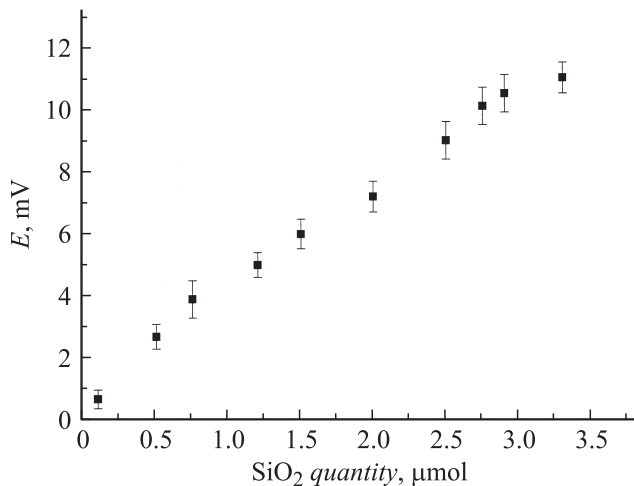
**Рис. 1.** Зависимость ЭДС в ячейке от соотношения концентраций HF в камерах потенциометрической ячейки. I — разброс экспериментальных данных.

выполнялась в интервале  $1 \leq C_2/C_1 \leq 20$ . При разности концентраций более чем в 100 раз электродная функция сенсора исчезает. Различия между измеренными и вычисленными по формуле Нернста значениями ЭДС связаны с необменным поглощением соответствующего электролита и диффузией электролита через мембрану [5,6]. Отметим, что с увеличением концентрации степень диссоциации HF уменьшается [7], что также приводит к различию между экспериментальным и расчетным значениями ЭДС.

Поскольку в результате реакции (1) должна изменяться концентрация ионов  $H^+$ , можно построить зависимость ЭДС от количества  $\text{SiO}_2$ , прореагировавшего в ходе реакции (1). Для этого приготавливался раствор HF с заданной концентрацией, который в дальнейшем являлся раствором сравнения (РС). Ряд образцов с точно известным количеством  $\text{SiO}_2$  растворялся в одинаковых объемах РС. Полученные растворы помещались в одну из камер потенциометрической ячейки, во вторую камеру которой помещался РС, и измерялась ЭДС, возникающая в ячейке. По этим данным можно построить калибровочную зависимость ЭДС от количества растворенного диоксида кремния. Для приготовления образцов, содержащих известные микроколичества диоксида кремния, использовались пластины кремния, на которых с помощью метода термического окисления был сформирован слой  $\text{SiO}_2$ . Процесс термического окисления кремния хорошо изучен, поэтому толщина  $d$  слоя  $\text{SiO}_2$  и его плотность  $\rho$  были известны с достаточной точностью ( $d \approx 350 \text{ nm}$ ;  $\rho \approx 2.2 \text{ g/cm}^3$ ). Из пластины вырезались образцы с площадью  $S$  от  $0.08$  до  $1.3 \text{ cm}^2$ . Количество молей диоксида кремния  $N$ , содержащихся в этих образцах, легко подсчитать по формуле

$$N = 2 \frac{Sd\rho}{M},$$

где  $M = 60.08 \text{ g/mol}$  — молярная масса  $\text{SiO}_2$ . Множитель 2 появляется, так как слой  $\text{SiO}_2$  находится с двух



**Рис. 2.** Зависимость ЭДС в потенциометрической ячейке от количества растворенного SiO<sub>2</sub>. I — разброс экспериментальных данных.

сторон кремниевой пластины. Таким образом, в серии из 10 образцов содержалось от  $2.05 \cdot 10^{-7}$  до  $3.3 \cdot 10^{-6}$  молей SiO<sub>2</sub>. Для заметного изменения концентрации ионов H<sup>+</sup> необходимо, чтобы количество молей HF, участвующих в реакции (1), было сопоставимым с микроколичеством SiO<sub>2</sub>, содержавшимся в пленке. Чтобы избежать трудностей, возникающих при работе с микрообъемами, использовались разбавленные растворы фтористоводородной кислоты ( $C_{\text{HF}} = 2.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ). Более разбавленные растворы использовать нецелесообразно из-за низкой скорости растворения диоксида кремния. Для обработки образцов использовались растворы объемом 1 см<sup>3</sup>. Для гарантированного растворения диоксида кремния количество фтористоводородной кислоты в исходном растворе должно быть больше, чем требуется в соответствии с реакцией (1). В 1 см<sup>3</sup> водного раствора HF с концентрацией  $2.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  содержится  $2.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  HF, что в 1.25 раза больше количества HF, необходимого для растворения максимального количества SiO<sub>2</sub> ( $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ). Растворы, полученные после обработки образцов, использовались для измерений. Исходный раствор HF с концентрацией  $2.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  использовался в качестве РС. Из-за малой концентрации фтористоводородной кислоты скорость растворения SiO<sub>2</sub> была низкой, поэтому существенным являлось установление времени полного растворения слоя SiO<sub>2</sub>. Время полного растворения вещества определялось путем измерения ЭДС, возникающей в потенциометрической ячейке в зависимости от времени обработки исследуемого образца в РС. Эта зависимость имеет два участка: первый участок — участок нарастания ЭДС, второй участок — участок, на котором ЭДС не зависит от времени. На первом участке происходит растворение SiO<sub>2</sub>. На втором участке ЭДС стационарна, так как реакция (1) завершена, и состав раствора не меняется. Определялось время  $t_0$  перехода ко второму участку, и это время увели-

чивали в два раза. По истечении времени  $2t_0$  процесс растворения диоксида кремния был гарантированно завершён. Времена  $t_0$  составляли 35–40 h. Зависимость ЭДС возникавшей в потенциометрической ячейке, от количества растворенного SiO<sub>2</sub> за время  $2t_0$  показана на рис. 2. Из этой зависимости видно, что с помощью предлагаемой методики возможно обнаружение SiO<sub>2</sub>, находящегося на поверхности кремния, в количестве не менее  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ . Отметим, что несмотря на большой расход фтористоводородной кислоты в ходе реакции (1), знак ЭДС соответствует увеличению концентрации ионов H<sup>+</sup> при растворении SiO<sub>2</sub> по сравнению с РС. Это можно объяснить тем, что исходный РС содержит только фтористоводородную кислоту HF, имеющую малую константу диссоциации ( $K \approx 6.8 \cdot 10^{-4}$ ). Оценочные расчеты, основанные на элементарной теории электролитической диссоциации [7], показывают, что в 1 см<sup>3</sup> исходного РС содержится  $\approx 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ионов H<sup>+</sup>. В результате реакции (1) образуется кислота H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, которая в водном растворе диссоциирует практически полностью, т. е. каждая образовавшаяся молекула H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> дает в раствор два иона H<sup>+</sup>. Следовательно, в соответствии с реакцией (1) при растворении  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  SiO<sub>2</sub> в растворе появляется  $6.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ионов H<sup>+</sup>, что уже превышает начальное количество протонов. Если учесть вклад от ионов H<sup>+</sup>, образующихся в результате диссоциации остатка фтористоводородной кислоты, то концентрация ионов H<sup>+</sup> увеличивается в 1.8–2 раза по сравнению с начальной. Эти оценки согласуются с экспериментальными данными.

## Список литературы

- [1] Антонова И.В., Гуляев М.Б., Яновицкая З.Ш., Володин В.А., Марин Д.В., Ефремов М.Д., Goldstein Y., Jedrzejewski J. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1229–1236.
- [2] Pavesi L. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. R1169.
- [3] Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117–134.
- [4] Bessarabov D., Sanderson R. // J. Membrane Sci. 2004. Vol. 244. N 1–2. P. 69–76.
- [5] Демина О.А., Березина Н.П., Анникова Л.А., Демин А.В., Тимофеев С.В. // Серия Критические технологии. Мембраны. 2007. № 3(35). С. 11–17.
- [6] Berezina N.P., Gnusin N.P., Dyomina O.A., Timofeev S.V. // J. Membrane Sci. 1994. Vol. 86. P. 207–229.
- [7] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978. С. 10–11.