

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С КВАРЦЕМ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 2023 г. В. Я. Агроскин^{1*}, Б. Г. Бравый¹, Г. К. Васильев¹, В. И. Гурьев¹,
С. А. Каштанов¹, Ю. А. Чернышев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черногловка, Россия

*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022;

после доработки 19.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

Экспериментально исследовано изменение поверхностной проводимости кварца при воздействии на него газообразного фтористого водорода. Показано, что поверхностная проводимость кварца в процессе реакции изменяется более чем в 10^8 раз. Рассмотрены возможные гетерогенные химические процессы, определяющие наблюдаемые экспериментальные результаты.

Ключевые слова: фтористый водород, кварц, поверхностная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X23120026, **EDN:** QZMOML

ВВЕДЕНИЕ

Химическое травление кварца с применением фтористого водорода (HF) исследуется на протяжении нескольких десятилетий, так как этот процесс представляет как научный интерес, так и практическое значение. Особенно это актуально в последнее время в связи с развитием кремневой электроники и солнечной энергетики.

Обсуждению данного вопроса посвящен ряд обзоров [1–4], в которых рассматриваются как механизмы химических процессов, происходящих при травлении, так и аспекты их практического применения. При этом исследуется травление кварца как с помощью плавиковой кислоты (так называемое жидкостное травление), так и обработка кварца безводным фтористым водородом (сухое травление). Можно считать установленным фактом, что в процессе сухого травления вначале происходит адсорбция HF на поверхности кварца и образуется жидкофазный слой, а далее процесс травления мало отличается от жидкостного травления [5, 6]. Не вдаваясь в детали элементарных актов, можно выделить два основных канала реакции — первый, когда взаимодействие адсорбированного HF с кварцем приводит к образованию SiF_4 и воды, и второй, когда продуктами реакции являются H_2SiF_6 и H_2O . Отметим, что образующаяся в реакции кремнефтори-

стоводородная кислота может существовать только в виде раствора, и на начальных стадиях травления, когда концентрация воды невысокая, она разлагается на SiF_4 и HF. То есть по крайней мере на начальных стадиях второй канал реакции можно не принимать во внимание. В последующем, по мере образования больших количеств воды, H_2SiF_6 может накапливаться в растворе и вступать в реакцию с кварцем с образованием SiF_4 и H_2O [6]. Образующийся в ходе химических процессов четырехфтористый кремний в силу большой летучести выделяется в газовую фазу, а вода остается адсорбированной на поверхности. При экспериментальном исследовании процессов травления кварца фтористым водородом основное внимание в многочисленных работах обращается на определение скорости травления и влияния на нее различных факторов: температуры, состава газовой смеси, давления. Кроме того, изучалось изменение морфологии поверхности при травлении. В качестве методов исследования в основном применялись инфракрасная спектроскопия и электронная микроскопия. В настоящей работе для исследования процесса травления кварца газообразным фтористым водородом впервые (насколько нам известно) предлагается использовать метод измерения поверхностной электропроводности.

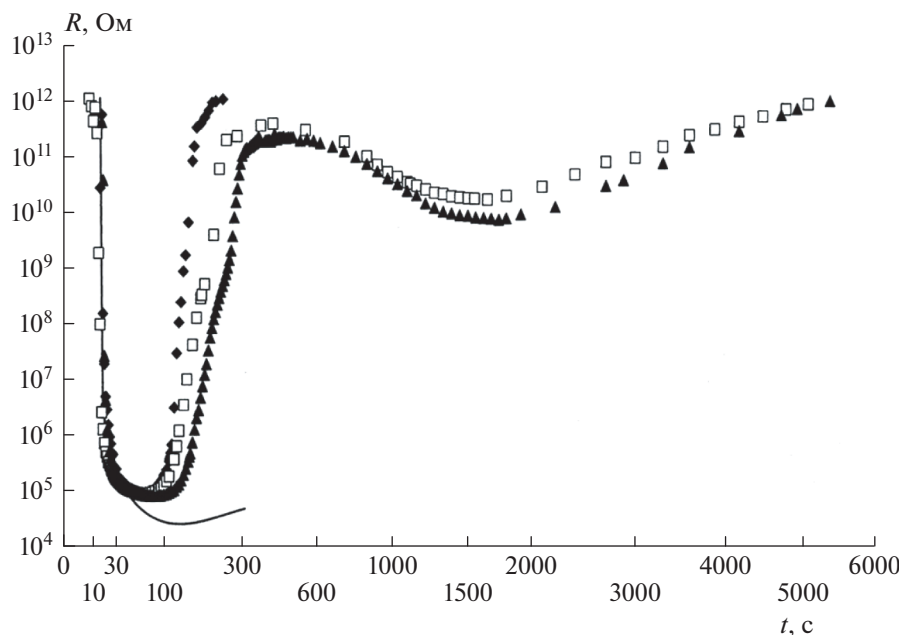


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления от времени для трех последовательных экспериментов: $\blacklozenge$ — первый, $\square$ — второй, $\blacktriangle$ — третий. Диаметр кварцевого стержня — 2.4 см, расстояние между электродами — 20 см, начальное давление HF — 60 Торр. Сплошная кривая — результат расчета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в работе [7], экспериментальная установка включала реактор, систему приготовления и напуска фтористого водорода. Реактор представлял собой трубу из тефлона внутренним диаметром 8.0 см и длиной 50.0 см, которая по концам была герметично уплотнена фланцами из нержавеющей стали. Полный объем реактора составлял 2.2 л. По оси реактора помещался кварцевый стержень длиной 20.0 см. На концах стержня крепились кольцевые медные электроды. Крепление электродов позволяло перемещать их вдоль кварцевого стержня, что давало возможность изменять расстояние между электродами. В ходе экспериментов измерялось изменение поверхностного сопротивления. Система позволяла регистрировать сопротивление в диапазоне $1\text{--}10^{12}$ Ом. Было установлено, что результаты измерения не зависели от полярности прикладываемого напряжения. Кроме сопротивления контролировалось полное давление газовой смеси в реакторе. Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой его путем перемораживания с использованием жидкого азота. Эксперименты проводились при температуре 298 К с кварцевыми стержнями трех диаметров: 0.3, 0.7 и 2.4 см. Начальное давление HF в реакторе изменяли в диапазоне 30–60 Торр.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости поверхностного сопротивления и изменения полного давления

в реакторе от времени t для трех последовательных экспериментов с одним и тем же кварцевым стержнем диаметром 2.4 см.

Начальное давление HF в реакторе составляло 60 Торр, а расстояние между электродами — 20.0 см. Первая зависимость была получена для кварцевого стержня, который до этого не подвергался воздействию фтористого водорода. На этой зависимости значения сопротивления после $t \approx 300$ с были больше верхнего предела измерения (10^{12} Ом) и на графике не приводятся. Для наглядности шкала времени представлена в нелинейном виде. В начале реакции происходит резкое падение сопротивления примерно до 10^5 Ом (R_{min}). Затем некоторое время оно почти не меняется для всех трех последовательных экспериментов. Далее происходит повышение сопротивления, которое для первой зависимости достигает верхнего предела диапазона измерения. В последующих экспериментах 2 и 3 после достижения максимума происходит уменьшение сопротивления (примерно в 10 раз) с последующим его медленным возрастанием. Зависимости во всех последующих опытах по характеру близки друг другу.

Из зависимостей, представленных на рис. 2, видно, что независимо от того, подвергалась ли поверхность кварца до этого воздействию фтористого водорода или нет, они практически идентичны: в начале давление возрастает до 47 Торр, а затем уменьшается на 2 Торр и стабилизируется.

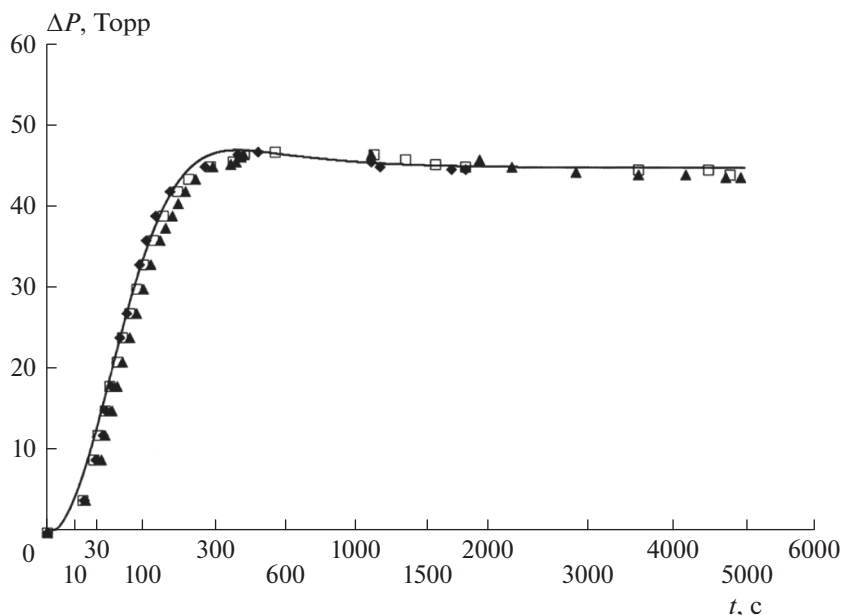


Рис. 2. Зависимость изменения полного давления в реакторе от времени для трех последовательных экспериментов: $\blacklozenge$ — первый, $\square$ — второй, $\blacktriangle$ — третий. Диаметр кварцевого стержня — 2.4 см, расстояние между электродами — 20 см, начальное давление HF — 60 Торр. Сплошная кривая — результат расчета.

Аналогичные зависимости были получены для кварцевых стержней с другими диаметрами.

Полученные экспериментальные результаты показали, что значения R_{min} прямо пропорциональны расстоянию между электродами и обратно пропорциональны диаметру кварцевого стержня. При интерполяции расстояния между электродами к нулю, сопротивление тоже стремится к нулю. Кроме того, следует отметить, что время достижения R_{min} практически не зависит от диаметра стержня и начального давления фтористого водорода и составляет (70 ± 20) с. Эти экспериментальные факты позволяют сделать вывод о том, что в наших экспериментах влияние электродных процессов на проводимость незначительно и в дальнейших обсуждениях оно не рассматривается.

На рис. 3 представлены зависимости проводимости $1/R_{min}$ от начального давления HF для разных диаметров стержней. Видно, что они подчиняются линейному закону и имеют пороговый характер по давлению.

На рис. 4 представлены внешний вид и рельеф поверхности кварца после многократного воздействия на него фтористого водорода. Фотографии были получены с использованием оптического микроскопа. Из рис. 4 видно, что травление кварца носит неравномерный характер. Глубина рельефа составляет порядка 10 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных данных [4–6, 8, 9] показал, что для описания полученных экспериментальных результатов может быть рассмотрена следующая система химических процессов:

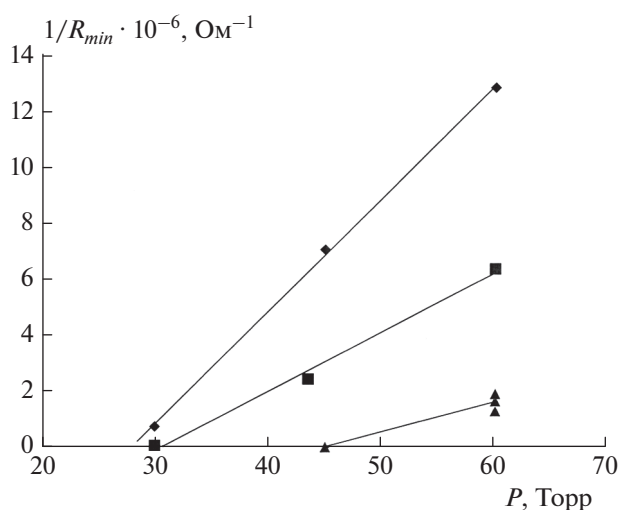
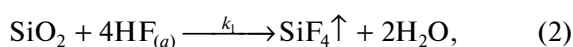


Рис. 3. Зависимости проводимости $1/R_{min}$ от начального давления HF для стержней разных диаметров: $\blacklozenge$ — 2.4 см, $\blacksquare$ — 0.7 см, $\blacktriangle$ — 0.3 см.

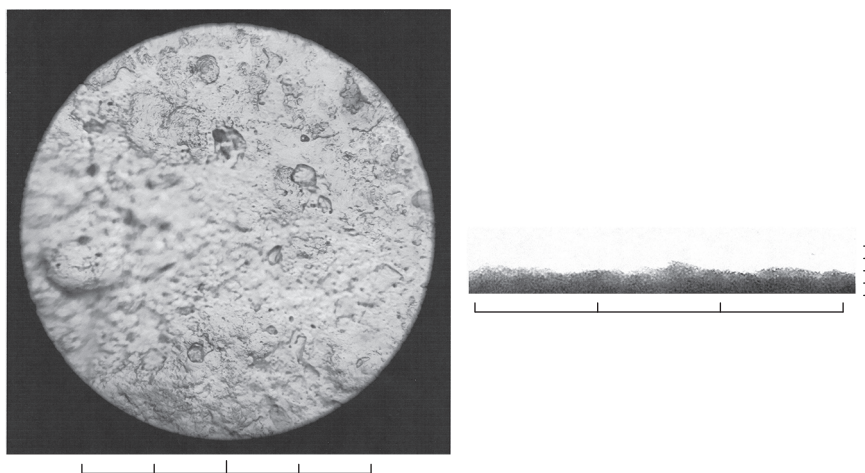
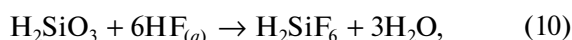
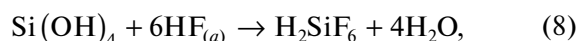
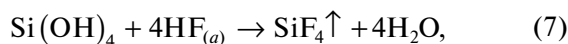
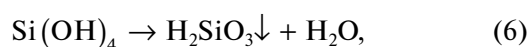
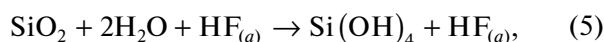
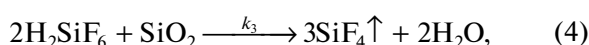
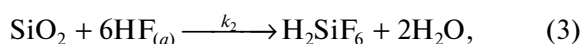


Рис. 4. Внешний вид и рельеф поверхности кварца после многократного воздействия на него фтористого водорода (цена деления горизонтальной масштабной линейки — 100 мкм, вертикальной — 10 мкм).



где $\text{HF}_{(a)}$ обозначает молекулу фтористого водорода, адсорбированную на поверхности кварца. Стрелки рядом с формулами SiF_4 и H_2SiO_3 указывают на то, что четырехфтористый кремний выделяется в газовую фазу, а метакремниевая кислота выпадает в осадок в виде геля. Реакции (2) и (3) показывают непосредственное взаимодействие $\text{HF}_{(a)}$ с кварцем с образованием соответственно SiF_4 и H_2SiF_6 . По мере наработки воды и образования ортокремниевой кислоты по реакции (5) и метакремниевой кислоты по реакции (6), необходимо учитывать процессы (7)–(10). Отметим, что кремниевые кислоты от опыта к опыту могут накапливаться на поверхности кварца. Из работы [6] следует, что кремнефтористоводородная кислота может реагировать с кварцем по реакции (4). Что касается реакции (6), то известно, что она довольно медленная и ее влияние может проявляться на больших временах. Так как, в результате реакций (7)–(10) образуются те же продукты, что и в результате реакций (2) и (3), а основным реагентом является $\text{HF}_{(a)}$, то влияние этих реакций может быть учтено посредством констант скорости k_1 и k_2 . В связи с этим была со-

ставлена следующая система дифференциальных уравнений, в которых учитываются только химические реакции (1)–(4):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HF}]}{dt} &= -\frac{1}{4}v[\text{HF}]\varepsilon\frac{S}{V}, \\ \frac{d[\text{HF}_{(a)}]}{dt} &= \frac{1}{4}v[\text{HF}]\varepsilon - 4k_1[\text{HF}_{(a)}] - 6k_2[\text{HF}_{(a)}], \\ \frac{d[\text{H}_2\text{SiF}_6]}{dt} &= \frac{1}{6}k_2[\text{HF}_{(a)}] - 2k_3[\text{H}_2\text{SiF}_6], \\ \frac{d[\text{SiF}_4]}{dt} &= \frac{1}{4}k_1[\text{HF}_{(a)}]\frac{S}{V} + \frac{3}{2}k_3[\text{H}_2\text{SiF}_6]\frac{S}{V}, \end{aligned}$$

где v — тепловая скорость молекул HF; ε — вероятность адсорбции HF при столкновении со стенкой; k_1, k_2, k_3 — константы скорости реакций; S — площадь поверхности кварцевого стержня; V — объем реактора (за вычетом объема кварцевого стержня). Концентрации веществ в газовой фазе выражены в числах частиц в кубическом сантиметре, а на поверхности — в числах частиц на квадратном сантиметре.

Данная система уравнений решается аналитически. Решение в связи с его громоздкостью в статье не приводится. На рис. 2 сплошной кривой представлен результат расчета изменения полного давления в реакторе во времени. Полное давление — сумма парциальных давлений HF и SiF_4 . В расчете использовали следующие значения констант: $v = 5.6 \cdot 10^4$ см/с, $\varepsilon = 8.0 \cdot 10^{-6}$, $k_1 = 8.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_3 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $S = 150$ см ^{2} , $V = 2100$ см ^{3} . Константы $\varepsilon, k_1, k_2, k_3$ подбирали для наилучшего согласия расчета с экспериментальными результатами. Аналогичные расчеты были выполнены и для стержней других диаметров, а также для других начальных давлений HF. При этом значения констант различа-

лись не более чем на 30%. Из сопоставления величин констант k_1 и k_2 видно, что основным каналом реакции адсорбированного фтористого водорода с кварцем, как и следовало ожидать, является образование SiF_4 в реакции (2). Что касается реакции (3) то, как было отмечено во Введении, кремнефтористоводородная кислота, образующаяся в ходе этой реакции, может существовать только в растворе и ее участие в процессе травления кварца начинает сказываться только тогда, когда нарабатывается определенное количество воды. Отметим, что полученное значение вероятности ϵ позволяет оценить характерное время адсорбции, которое в наших условиях существенно (на несколько порядков) превышает характерное время диффузии молекул, и поэтому вклад диффузионной составляющей в кинетику процессов можно не учитывать.

Вследствие того, что при взаимодействии HF с кварцем травление происходит неравномерно (рис. 4), то как и в работе [10] при взаимодействии HF со стеклом, а также исходя из того, что проводимость имеет пороговый характер по давлению (рис. 3), можно предположить, что на поверхности существуют участки с разной адсорбционной и реакционной способностью. Поэтому на начальной стадии процесса образуются зоны с разной проводимостью, в том числе и ниже порога чувствительности нашей измерительной аппаратуры. По мере увеличения адсорбированных на поверхности молекул суммарная проводимость растет и может быть измерена нашим оборудованием.

Как было отмечено выше, измеренные значения $R_{\min}$ прямо пропорциональны расстоянию между электродами и обратно пропорциональны диаметру кварцевого стержня. Кроме того, время достижения $R_{\min}$ одинаково для всех стержней. На основании этого для $R_{\min}$ можно записать следующее выражение:

$$R_{\min} = \rho \frac{l}{\pi D d}, \quad (\text{I})$$

где ρ — удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; l — расстояние между электродами, см ; D — диаметр стержня, см ; d — толщина проводящего слоя, см . Из кинетической зависимости (рис. 2) по убыви давления (в предположении, что плотность проводящего слоя равна 1 г/см^3) можно оценить величину $d = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Из этого значения d и формулы (I) была рассчитана удельная проводимость: $\rho^{-1} = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученное значение удельной проводимости соответствует массовой концентрации плавиковой кислоты — 98.5% [11]. Таким образом, на начальном этапе травления поверхностное сопротивление в основном обусловлено сопротивлением адсорбированного фтористого водорода с небольшой примесью воды. На основании этого была рассчитана зависи-

мость изменения сопротивления от времени, представленная на рис. 1 сплошной линией. При этом использовались рассчитанные кинетические зависимости, которые позволяют определить текущие массовые концентрации адсорбированного фтористого водорода и продуктов реакции в воде (которая сама является продуктом реакции) на поверхности кварца. Как показывает расчет, основным веществом, растворенным в воде, которое определяет проводимость раствора на начальном временном интервале, является $\text{HF}_{(a)}$. По рассчитанным массовым концентрациям на основе данных [11] определялось удельное сопротивление раствора. Кроме того, рассчитанные концентрации в предположении, что плотность раствора близка к 1 г/см^3 , позволяют оценить толщину проводящего слоя и далее по формуле (I) — поверхностное сопротивление. При расчете толщины проводящего слоя учитывалось, что зависимость поверхностного сопротивления имеет пороговый характер, т.е. на поверхность кварца должно адсорбироваться определенное количество фтористого водорода, чтобы слой стал проводящим.

Можно предположить, что на начальном этапе основными носителями заряда являются ионы H_2F^+ и HF_2^- , образующиеся в результате реакции $3\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$. К моменту времени достижения $R_{\min}$ на изменение сопротивления начинают влиять многие факторы: убыль концентрации $\text{HF}_{(a)}$, сокращение каналов проводимости вследствие травления кварца, образование кремниевой кислоты, воды и геля. Гель, как упоминалось выше, образуется в результате перехода ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$) в метакремниевую (H_2SiO_3) по реакции (6). Все эти факторы могут приводить к наблюдаемому в эксперименте довольно резкому повышению сопротивления. Что касается второго минимума на зависимости R от t в районе $t = 1500 \text{ с}$ (рис. 1), то его появление при повторных экспериментах с одним и тем же кварцевым стержнем, возможно, связано с тем, что в процессе травления в проводящий слой начинают поступать и накапливаться в нем примеси, содержащиеся в кварце. Такими примесями могут быть соли калия и натрия. Количественное описание такой сложной многофакторной системы — трудная задача, которая в настоящей работе не рассматривается.

ВЫВОДЫ

1. Для исследования процесса травления кварца газообразным фтористым водородом предложен и реализован метод измерения поверхностной электропроводности.

2. Экспериментально показано, что в процессе реакции травления кварца поверхностное сопротивление изменяется более чем на восемь порядков, и это изменение имеет сложный характер.

3. Предложена модель травления, включающая процессы адсорбции и химической кинетики в адсорбционном слое, на основе которой составлена и решена система дифференциальных уравнений. Модель удовлетворительно описывает изменение полного давления в реакторе и начальный участок изменения поверхностного сопротивления.

4. Полное описание изменения поверхностного сопротивления является довольно трудной многопараметрической задачей и требует дальнейшей проработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданием (тема № ААА-А19-119070790003-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spierings G.A.C.M.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 6261.
2. *Montano-Miranda G.* // Dis. ... doct. phil. Faculty of the department of chemical and environmental engineering in the Graduate College the university of Arizona, 2006.
3. *Hyeongsik P., Cho J.H., Jung J.H. et al.* // Rev. Wet Chem., Curr. Photovolt. Res. 2017. V. 5. № 3. P. 75.
4. *Fischer A., Routzahn A., George S.M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 2021. V. 39. № 3.
5. *Cleiments L.D., Busse J.E., Mehta J.* American Society for Testing and Materials. University of Nebraska-Lincoln, 1989.
6. *Helms C.R., Deal B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. V. 10. P. 806.
7. *Агроскин А.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 1.
8. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000.
9. *Yoon S.Y., Choi S.-E., Lee J.S.* // J. Nanomaterials. 2013. V. 2013. Article ID 510524; <https://doi.org/10.1155/2013/510524>
10. *Park H., Cho J.H., Jung J.H. et al.* // Curr. Photovolt. Res. 2017. V. 5. № 3. P. 75; <https://doi.org/10.21218/CPR.2017.5.3.075>
11. Honeywell Fluorine Products, 101 Columbia Road Morristown, NJ 07962-1053. 2014; www.hfacid.com