

УДК 532.614

© В. Е. Курочкин, С. В. Мякин, Н. А. Бубис, Л. М. Кузнецов, А. Ю. Шмыков, 2022

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН

Продемонстрирована возможность регулирования гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности кремниевых пластин в широких пределах посредством обработки плавиковой кислотой, кислотой Каро и растворами пероксида водорода различной концентрации. Методом измерения краевых углов смачивания и расчета полной, полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии установлено, что наибольшая гидрофилизация поверхности и увеличение поверхностной энергии кремния достигается при обработке его поверхности кислотой Каро, в то время как при последовательной обработке кислотой Каро и плавиковой кислотой наблюдается максимальная гидрофобизация и снижение поверхностной энергии.

Кл. сл.: кремний, поверхностная энергия, гидрофильность, кислота Каро, плавиковая кислота, пероксид водорода

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые пластины находят широкое применение в качестве подложек и полуфабрикатов в различных электронных приборах, микросхемах, фотогальванических элементах и других устройствах. В частности, одной из важных областей их применения являются микрофлюидные чипы (МФЧ) [1, 2], широко используемые в электрохроматографическом и электрофоретическом разделении, а также в ряде биомедицинских применений, включая полимеразные цепные реакции (ПЦР) и секвенирование ДНК. Несмотря на то, что современные технологии позволяют получать кремниевые пластины со стандартными и воспроизводимыми физическими характеристиками (тип проводимости, удельное сопротивление, кристаллографическая ориентация, геометрические параметры, в том числе шероховатость поверхности), во многих случаях для обеспечения требуемой совместимости с функциональными слоями необходимо обеспечение определенного состояния поверхности не только в отношении геометрических характеристик, но и в отношении функционального состава и гидрофильно-гидрофобных свойств [3, 4]. Так, для применения в составе МФЧ подложки должны обладать стабильными гидрофильными свойствами, что необходимо для последующего нанесения функциональных слоев, обеспечивающих взаимодействие с анализируемыми веществами (ДНК, РНК и др.).

Для регулирования функционально-химического состава поверхности применяют разнооб-

разные методы химического (щелочного и щелочно-кислотного) травления [5–9], а также физические методы (в частности, электронно-лучевую обработку [10] и т.д.), однако такие материалы, как кремний, являются устойчивыми к воздействию большинства кислот и щелочей, что часто не позволяет добиться стабильного и воспроизводимого модифицирования поверхности и приводит лишь к неравномерному травлению и нестабильному изменению состава поверхностных функциональных групп. Более эффективным способом является использование плавиковой кислоты, в том числе в сочетании с азотной кислотой (смесь HF/HNO_3), обеспечивающей глубокое равномерное травление, и кислоты Каро (смесь серной кислоты и пероксида водорода), эффективно удаляющей поверхностные примеси [11, 12].

В [13] нами была показана возможность управления гидрофильно-гидрофобными характеристиками поверхности применяемого для изготовления МФЧ боросиликатного стекла посредством обработки поверхности боросиликатного стекла плавиковой кислотой и кислотой Каро, а также раствором пероксида водорода H_2O_2 , эффективно модифицирующими функциональный состав поверхности.

В данной работе указанный подход был применен в отношении подложек из кремния с целью выявления особенностей взаимодействия используемых реагентов с поверхностью данного материала и возможности регулирования ее гидрофильно-гидрофобных свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые материалы

Объектами исследования в настоящей работе являлись пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01-5 (ГОСТ 19658–81), из которых для проведения исследований изготавливали образцы размером 10×10 мм.

Реактивы

Для обработки и модифицирования поверхности исследуемых образцов использовали ацетон (чда, ГОСТ 2603-79, ООО "Нева-Реактив"), изопропанол (хч, ТУ 2632-181-44493179, АО "ЭКОС-1"), плавиковую кислоту (46–49%-й раствор, осч, ТУ 2612-007-56853252-2010, ООО "Нева-Реактив"), серную кислоту (95.6%-й раствор, хч, ГОСТ 4204-77, ООО "Нева-Реактив"), пероксид водорода (37%-й раствор, хч, ГОСТ 177-88, ООО "Нева-Реактив").

Методы подготовки и обработки образцов

Подготовка образцов к модифицированию

В соответствии с методикой, разработанной в [13], перед модифицированием все образцы обезжиривали погружением в ацетон на 8 мин, после чего промывали дистиллированной водой; погружали в изопропанол на 5 мин и снова промывали дистиллированной водой.

Затем перед последующим травлением образцы промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80°C в течение 3 ч.

Модифицирование поверхности образцов

Модифицирование осуществляли с использованием следующих реагентов:

- кислоты Каро, приготовленной смешением исходных растворов перекиси водорода (37%) и серной кислоты (98%) в соотношении 1 : 2 (об.);
- 25% (об.) раствора плавиковой кислоты HF, полученного соответствующим разбавлением исходной концентрированной кислоты;
- растворов пероксида водорода H_2O_2 с концентрацией 37% (исходный раствор), а также 7.4% и 3.7%, получаемых разбавлением исходного раствора соответственно в 5 и 10 раз.

По 15 образцов исследуемых пластин подвергали обработке в следующих условиях:

- погружением в раствор HF на 5 мин;
- погружением в кислоту Каро на 5 мин с последующей промывкой водой и погружением в раствор HF на 5 мин;
- погружением в растворы пероксида водорода указанных концентраций.

Все эксперименты проводились в стандартных чашках Петри.

Измерение краевых углов смачивания и определение поверхностной энергии

Для измерения краевых углов θ смачивания водой и глицерином поверхности исследуемых образцов применяли гониометрический метод фотографической регистрации изображения лежащей на поверхности капли, реализованный с помощью лабораторной установки, аналогичной прибору DSA14 ("Krus", Germany), в соответствии с методикой, описанной в [14] и успешно апробированной в [15, 16]. Измерения проводили на обеих сторонах образцов для 8–10 капель на каждой стороне пластины; усредненные краевые углы смачивания определяли с погрешностью $\pm 1^\circ$.

Полярную (σ_p) и дисперсионную (σ_d) составляющие поверхностной энергии исследуемых материалов определяли, решая систему уравнений [10]:

$$\frac{\sigma_b (\cos \theta_b + 1)}{2} = (\sigma_p)^{1/2} (\sigma_{bp})^{1/2} + (\sigma_d)^{1/2} (\sigma_{bd})^{1/2},$$

$$\frac{\sigma_r (\cos \theta_r + 1)}{2} = (\sigma_p)^{1/2} (\sigma_{rp})^{1/2} + (\sigma_d)^{1/2} (\sigma_{rd})^{1/2},$$

где σ_b , σ_{bp} и σ_{bd} — полное поверхностное натяжение воды и его полярная и дисперсионная составляющие (соответственно 47.8, 25.0 и 72.8 мДж/м²), а σ_r , σ_{rp} и σ_{rd} — аналогичные значения для глицерина (соответственно 59.4, 22.4 и 37.0 мДж/м²).

На основании полученных результатов рассчитывали полную поверхностную энергию исследуемых образцов ($\sigma_\Sigma = \sigma_p + \sigma_d$), определяющую общую активность поверхности, а также соотношение между полярной и дисперсионной составляющими поверхностной энергии ($\sigma_p : \sigma_d$), характеризующее ее гидрофильность.

Измерение шероховатости поверхности образцов

Шероховатость поверхности исследуемых образцов измеряли с использованием сканирующего зондового микроскопа NtegraAura (NT-MDT) в контактном режиме сканирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений краевых углов смачивания и расчета поверхностной энергии исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Значения краевых углов смачивания и поверхностной энергии исследуемых образцов

Условия обработки образцов	Краевые углы θ , град.		Поверхностная энергия, мДж/м ²			
	Вода	Глицерин	σ_p	σ_d	σ_Σ	σ_p / σ_d
Исходный материал	42	36	41.9	13.1	55.0	3.2
HF	53	48	34.8	11.7	46.5	3.0
Кислота Каро	39	37	48.5	9.9	58.4	4.9
Кислота Каро и HF	65	49	14.9	26.0	40.9	0.6
H ₂ O ₂ : 3.7%	50	45	37.0	11.8	48.8	3.1
H ₂ O ₂ : 7.4%	48	41	36.3	13.9	50.2	2.6
H ₂ O ₂ : 37%	49	42	35.5	13.9	39.4	2.6

Анализ полученных данных показывает, что наиболее резкое изменение состояния поверхности наблюдается в случае травления кислотой Каро. В случае если обработка исключительно данным реагентом приводит к выраженной гидрофилизации поверхности (увеличению соотношения между полярной и дисперсионной составляющими поверхностной энергии с 3.2 до 4.9) и росту полной поверхностной энергии, то при последующей обработке плавиковой кислотой, напротив, гидрофильность поверхности резко снижается (данное соотношение уменьшается до 0.6), так же как и полная поверхностная энергия. При этом непосредственное воздействие исключительно плавиковой кислотой не приводит к существенному изменению гидрофильно-гидрофобных свойств. Указанные эффекты могут быть обусловлены

окислением кремния с образованием относительно слабо связанных с поверхностью полярных гидроксильных групп при взаимодействии с кислотой Каро и их удалением при последующей обработке HF. Обработка разбавленным (3.7%) раствором пероксида водорода не вызывает изменения гидрофильно-гидрофобных свойств, а использование более концентрированных растворов приводит к небольшому снижению гидрофильности (уменьшению соотношения между полярной и дисперсионной составляющими поверхностной энергии с 3.2 до 2.6), что может быть обусловлено частичным удалением полярных функциональных групп и соответствует наблюдаемому снижению полной поверхностной энергии.

Результаты измерения шероховатости поверхности образцов приведены в табл. 2.

Табл. 2. Характеристики морфологии поверхности образцов

Условия обработки	Шероховатость R_a , нм
Исходный материал	0.14
HF	1.48
Кислота Каро	0.87
Кислота Каро и HF	1.23
H ₂ O ₂ 3.7%	0.15
H ₂ O ₂ 7.4%	0.18
H ₂ O ₂ 37%	0.32

Наиболее значительный рост шероховатости (с 0.14 до 1.48 нм) наблюдается в результате травления плавиковой кислотой. Воздействие кислоты Каро приводит к менее выраженному увеличению шероховатости (до 0.87 нм), а последовательная обработка кислотой Каро и HF — к промежуточному результату, составляющему 1.23 нм. Обработка разбавленными (3.7 и 7.4%) растворами пероксида водорода практически не приводит к изменению шероховатости, а воздействие концентрированного (37%) раствора вызывает небольшой (до 0.32 нм) рост шероховатости, что может быть обусловлено неравномерным удалением примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют эффективный подход к варьированию в широких пределах и эффективному регулированию гидрофильно-гидрофобных характеристик кремниевых пластин, что может найти применение при их подготовке к нанесению функциональных слоев в различных электронных устройствах, в частности микрофлюидных чипах, в зависимости от особенностей характеристик поверхности формируемых слоев.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания № 075-00761-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстратов А.А. Микрофлюидные чипы для биологических и медицинских исследований // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55, № 2. С. 99–110. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16567720>
2. Manz A., Harrison D.J., Verpoorte E.M.J., Fettinger J.C., Lüdi H., Widmer H.M. Miniaturization of chemical analysis systems – A look into next century's technology or just a fashionable craze? // *Chemia*. 1991. Vol. 45. P. 103–105. DOI: 10.2533/chimia.1991.103
3. Скворцов А.М. Структурирование поверхности монокристаллов кремния в электронной технике // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2005. № 20. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/strukturirovanie-poverhnosti-monokristallov-kremniya-v-elektronnoy-tehnike> (дата обращения: 17.07.2022).
4. Белостоцкая И.С. Химия кремния. Инфра-М, 2008. 64 с.
5. Messina A., Desidero C., De Rossi A., Bachechi F., Sini-baldi M. Capillary electrochromatography on methacrylate based monolithic columns: evaluation of column performance and separation of polyphenols // *Chromatographia*. 2005. Vol. 62. P. 409–416. DOI: 10.1365/s10337-005-0642-4
6. Орлов А.М., Костишко Б.М., Скворцов А.А. Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Ульяновск: УлГУ, 2014. 423 с.
7. Абдуллин Ф.А., Пауткин В.Е., Печерская Е.А., Печерский А.В. Применение методов селективного травления кремния для оценки качества пластин при изготовлении микромеханических датчиков // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2018. № 1 (25). С. 72–79. URL: <https://mss.pnzgu.ru/mss7118>
8. Щеглов А.А., Шмыков А.Ю., Мальцев В.Г. Целенаправленная регуляция электроосмотического потока для оптимизации капиллярного электрофореза белков // Научное приборостроение. 2003. Т. 13, № 4. С. 22–27. URL: <http://iairas.ru/mag/2003/abst4.php#abst2>
9. Курочкин В.Е., Мякин С.В., Шмыков А.Ю. Синтез слоев диизоцианат-сульфополистирола на поверхности кварцевого стекла для изготовления кварцевых капиллярных колонок // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 4. С. 46–49. URL: <http://iairas.ru/mag/2012/abst4.php#abst6>
10. Shmykov A.Ju., Mjakin S.V., Vasiljeva I.V., Filippov V.N., Vylegzhanina M.E., Sukhanova T.E., Kurochkin V.E. Electron beam initiated grafting of methacryloxypolytrimethoxysilane to fused silica glass // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, is. 12. P. 6391–6396. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.02.023
11. Бодневич К.С., Пожидаев А.И., Комаров Н.В., Ермакова А.С. Особенности химической обработки кремниевых пластин в кислых травителях // Сборник трудов международной конференции "Инновационные подходы к решению технико-экономических проблем". М.: издательство "Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 2020. С. 70–75.
12. Цветков Ю.Б. Процессы и оборудование микротехнологии: Модули 1 и 2: учебное пособие. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 122 с.
13. Шмыков А.Ю., Мякин С.В., Бубис Н.А., Кузнецов Л.М., Есикова Н.А., Курочкин В.Е. Оптимизация методов подготовки поверхности каналов микрофлюидных чипов из борсиликатного стекла // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46, № 5. С. 490–496. DOI: 10.31857/S013266512005011X
14. Красовский А.Н., Мякин С.В., Осмоловская Н.А., Пак В.Г., Сычев М.М., Шмыков А.Ю. Определение краевых углов смачивания и поверхностной энергии полимерных пленок и композитов (методические указания). СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2015. 16 с.

15. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н., Васильева И.В., Мякин С.В., Осмоловская Н.А., Борисова С.В., Курочкин В.Е. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистирол-сульфокислоты на плавленном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 4. С. 51–58. URL: <http://iairas.ru/mag/2009/abst4.php#abst6>
16. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Осмоловская Н.А., Мякин С.В., Курочкин В.Е. ИК-спектры и структура поверхности покрытий полистирола и полистирол-сульфокислоты на плавленном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 2. С. 5–15. URL: <http://iairas.ru/mag/2014/abst2.php#abst1>

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: Шмыков Алексей Юрьевич,
shmykov.alexey@gmail.com

Материал поступил в редакцию 25.08.2022

REGULATION OF HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC PROPERTIES OF SILICON WAFERS

V. E. Kurochkin, S. V. Mjakin, N. A. Bubis,
L. M. Kuznetzov, A. Y. Shmykov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The possibility of a wide range of adjustment of the hydrophilic-hydrophobic properties of silicon wafers is demonstrated by means of treatment with hydrofluoric acid, Caro's acid, and various concentrations of hydrogen peroxide solutions. By measuring the contact angles of wetting and calculating the total, polar, and dispersive components of the surface energy, it has been found that the most significant hydrophilization of the silicon surface as well as the maximum increase in the surface energy are achieved when the surface is treated with Caro's acid, while consecutive processing with Caro's acid and hydrofluoric acid leads to the most prominent hydrophobization and a decrease in the surface energy.

Keywords: silicon, surface energy, hydrophilicity, Caro's acid, hydrofluoric acid, hydrogen peroxide

INTRODUCTION

Silicon wafers are frequently used as substrates and semi-finished products in various electronic devices, microcircuits, photovoltaic cells, and other devices. In particular, the important areas of their application are microfluidic chips (MFChs) [1, 2], which are widely used in electrochromatographic and electrophoretic separation, a number of biomedical applications, including polymerase chain reactions (PCRs) and DNA sequencing. Despite the fact that modern technology makes it possible to obtain silicon wafers with uniform and repeatable physical characteristics (type of conductivity, resistivity, crystallographic orientation, geometric parameters, including surface

roughness), there is often a need to ensure a certain state of the surface for the sake of the required compatibility with functional layers not only with respect to geometric characteristics, but also with respect to functional composition and hydrophilic-hydrophobic properties [3, 4]. For example, to be used as part of an MFCh, the substrates must have stable hydrophilic properties. This is necessary for the subsequent deposition of functional layers that ensure interaction with the analyzed substances (DNA, RNA, etc.).

To regulate the functional-chemical composition of the surface, various methods of chemical (alkaline and alkaline-acid) etching [5–9], as well as physical methods (in particular, electron beam processing [10], etc.) are used. However, materials such as silicon are

resistant to most acids and alkalis, which in most cases does not allow the achievement of a stable and reproducible surface modification and only leads to uneven etching and unstable changes in the composition of surface functional groups. A more effective method is the use of hydrofluoric acid, including in combination with nitric acid (HF/HNO₃ mixture), which provides deep, uniform etching, and Caro's acid (a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide), which effectively removes surface impurities [11, 12].

In [13], we have shown the possibility of controlling the hydrophilic-hydrophobic characteristics of the surface of borosilicate glass used for the manufacture of MFChs by treating the surface of borosilicate glass with hydrofluoric acid and Caro's acid, as well as N₂O₂ hydrogen peroxide solution, which effectively modify the functional composition of the surface.

In this work, this approach has been applied to silicon substrates in order to detect the peculiarities of interaction of the reagents used with the surface of this material and the possibility of regulating its hydrophilic-hydrophobic properties.

MATERIALS AND METHODS

Study materials

The objects of the study in this work were wafers of monocrystalline silicon of ЭКЕС [EKES]-0,01-5 brand (GOST 19658-81), from which samples of 10 × 10 mm in size were made for research.

Reactants

To treat and modify the surface of the test samples acetone (analytical grade, GOST [ГОСТ] 2603-79, Neva-Reaktiv LLC), isopropanol (chemically pure, TU [ТУ] 2632-181-44493179, EKOS-1 JSC), hydrofluoric acid (46–49% solution, ACS, TU 2612-007-56853252-2010, Neva-Reaktiv LLC), sulfuric acid (95.6% solution, chemically pure, GOST 4204-77, Neva-Reaktiv LLC), hydrogen peroxide (37% solution, chemically pure, GOST 177-88, Neva-Reaktiv LLC) were used.

Methods of sample preparation and processing

Preparation of samples for modification

In accordance with the procedure developed in [13], before modification, all samples were degreased by immersion in acetone for 8 min, after which they were washed with distilled water; immersed in isopropanol for 5 min and washed again with distilled water.

Then the samples were washed with distilled water and dried at 80 °C for 3 h before subsequent etching.

Sample surface modification

The modification was carried out using the following reagents:

- Caro's acid, prepared by mixing stock solutions of hydrogen peroxide (37%) and sulfuric acid (98%) in a ratio of 1:2 (vol.);

- 25% (vol.) solution of hydrofluoric acid, obtained by appropriate dilution of the original concentrated acid;

- solutions of hydrogen peroxide H₂O₂ with a concentration of 37% (stock solution), as well as 7.4% and 3.7% obtained by diluting the stock solution by 5 and 10 times, respectively.

15 samples of the test wafers were treated under the following conditions:

- immersion in HF solution for 5 min;

- immersion in Caro's acid for 5 min, followed by water washing and immersion in HF solution for 5 min;

- immersion in the specified concentrations of hydrogen peroxide solutions.

All experiments were performed in standard Petri dishes.

Measurement of contact angles and determination of surface energy

To measure the contact angles θ of wetting the surface of the studied samples with water and glycerol, we applied the goniometric method of photographic recording of the image of a drop lying on the surface, using a laboratory setup similar to a DSA14 instrument (Kruss, Germany), in accordance with the procedure described in [14] and successfully tested in [15, 16]. The measurements were performed on both sides of the samples for 8–10 drops on each side of the wafer; the average contact angles of wetting were determined with an error of $\pm 1^\circ$.

The polar (σ_p) and dispersion (σ_d) surface energy components of the studied materials were determined by solving the system of equations [10]:

$$\frac{\sigma_b (\cos \theta_b + 1)}{2} = (\sigma_p)^{1/2} (\sigma_{bp})^{1/2} + (\sigma_d)^{1/2} (\sigma_{bd})^{1/2},$$

$$\frac{\sigma_r (\cos \theta_r + 1)}{2} = (\sigma_p)^{1/2} (\sigma_{rp})^{1/2} + (\sigma_d)^{1/2} (\sigma_{rd})^{1/2},$$

where σ_b , σ_{bp} and σ_{bd} are the total surface tension of water and its polar and dispersion components (47.8, 25.0, respectively and 72.8 mJ/m²), and σ_r , σ_{rp} and σ_{rd} are similar values for glycerol (59.4, 22.4 and 37.0 mJ/m², respectively).

Based on the results obtained, the total surface energy of the test samples was calculated ($\sigma_\Sigma = \sigma_p + \sigma_d$), determining the total activity of the surface, as well as the ratio between the polar and dispersion

components of the surface energy ($\sigma_p : \sigma_d$), characterizing its hydrophilicity..

Measurement of surface roughness of samples

The surface roughness of the test samples was measured using an NtegraAura MPS (NT-MDT) scanning probe microscope in contact scanning mode.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of measurements of the contact angles of wetting and calculation of the surface energy of the samples under study are given in Tab. 1.

Tab. 1. Values of the contact angles of wetting and surface energy of the studied samples

The analysis of the obtained data shows that the most dramatic change in the state of the surface is observed in the case of etching with Caro's acid. If the treatment exclusively with this reagent leads to a pronounced hydrophilization of the surface (an increase in the ratio between the polar and dispersion components of the surface energy from 3.2 to 4.9) and an increase in the total surface energy, then subsequent treatment with hydrofluoric acid, on the contrary, leads to a sharp decrease in the hydrophilicity of the surface (this ratio decreases to 0.6) in the same way as the total surface energy. However, direct exposure to hydrofluoric acid alone does not lead to a significant change in hydrophilic-hydrophobic properties. These effects may be due to the oxidation of silicon with the formation of polar hydroxyl groups relatively weakly bound to the surface upon interaction with Caro's acid and their removal during subsequent HF treatment. Treatment with a diluted (3.7%) hydrogen peroxide solution does not cause a change in hydrophilic-hydrophobic properties, and the use of more concentrated solutions leads to a slight decrease in hydrophilicity (decrease in the ratio between the polar and dispersion components of the surface energy from 3.2 to 2.6), which may be due to the partial removal of polar functional groups and corresponds to the observed decrease in total surface energy.

Results of measurement of surface roughness of samples are given in Tab. 2.

Tab. 2. Characteristics of the surface morphology of the samples

The most significant increase in roughness (0.14 to 1.48 nm) is observed as a result of hydrofluoric acid

etching. The action of Caro's acid leads to a less pronounced increase in roughness (up to 0.87 nm), but subsequent treatment with Caro's acid and HF leads to an intermediate result of 1.23 nm. Treatment with dilute (3.7 and 7.4%) solutions of hydrogen peroxide practically does not change the roughness, and the effect of a concentrated (37%) solution causes a small (up to 0.32 nm) increase in roughness, which may be due to uneven removal of impurities.

CONCLUSION

The results obtained demonstrate an effective approach to wide variation and effective control of the hydrophilic-hydrophobic characteristics of silicon wafers, which can be used in their preparation for the deposition of functional layers in various electronic devices, in particular microfluidic chips, depending on the characteristics of the surface of the layers to be formed.

REFERENCES

1. Evstrapov A.A. [Microfluidic Chips for Biological and Medical Research]. *Rossijskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2011, vol. 55, no. 2, pp. 99–110. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16567720> (In Russ.)
2. Manz A., Harrison D.J., Verpoorte E.M.J., Fettinger J.C., Lüdi H., Widmer H.M. Miniaturization of chemical analysis systems – A look into next century's technology or just a fashionable craze? *Chimia*, 1991, vol. 45, pp. 103–105. DOI: 10.2533/chimia.1991.103
3. Skvortsov A.M. [Surface structuring of silicon single crystals in electronic engineering]. *Nauchno-tehnicheskii vestnik informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics], 2005, no. 20, pp. 186–191. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/strukturirovanie-poverhnosti-monokristallov-kremniya-v-elektronnoy-tehnike> (accessed: 17.07.2022). (In Russ.)
4. Belostotskaya I.S. *Khimiya kremniya* [Silicon chemistry]. Moscow, Infra-M Publ., 2008. 64 p. (In Russ.)
5. Messina A., Desidero C., De Rossi A., Bachechi F., Sinibaldi M. Capillary electrochromatography on methacrylate based monolithic columns: evaluation of column performance and separation of polyphenols. *Chromatographia*, 2005, vol. 62, pp. 409–416. DOI: 10.1365/s10337-005-0642-4
6. Orlov A.M., Kostishko B.M., Skvortsov A.A. *Fizicheskoe osnovy tekhnologii poluprovodnikovyykh priborov i integral'nykh mikroskhem: uchebnoe posobie. 2-e izd., pere-rab. i dop.* [Physical basics of semi-conductor devices and integrated micro-circuits technology: tutorial, 2nd ed., Rev. and add]. Ulyanovsk: UIGU Publ., 2014. 423 p. (In Russ.)
7. Abdullin F.A., Pautkin V.E., Pecherskaya E.A., Pecherskiy A.V. [Application of methods of selective drying of silicon for estimation of quality of plates at the manufacture

- of micromechanical sensors]. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve* [Models, systems, networks in economics, engineering, nature and society], 2018, no. 1(25), pp. 72–79.
URL: <https://mss.pnzgu.ru/mss7118> (In Russ.)
8. Shcheglov A.A., Shmykov A.Yu., Maltsev V.G. [Purposeful regulation of electroosmotic flow in chemically modified fused-silica capillaries for optimization of capillary electrophoresis of proteins]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2003, vol. 13, no. 4, pp. 22–27.
URL: <http://iairas.ru/mag/2003/abst4.php#abst2> (In Russ.)
 9. Kurochkin V.E., Myakin S.V., Shmykov A.Yu. [Synthesis of consecutive diisocyanate and sulfonated polystyrene layers on silica glass surface for the production of fused silica capillary columns]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2012, vol. 22, no. 4, pp. 46–49. URL: <http://iairas.ru/mag/2012/abst4.php#abst6> (In Russ.)
 10. Shmykov A.Ju., Mjakin S.V., Vasiljeva I.V., Filippov V.N., Vylegzhanina M.E., Sukhanova T.E., Kurochkin V.E. Electron beam initiated grafting of methacryloxypopyl-trimethoxysilane to fused silica glass. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, is. 12, pp. 6391–6396. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.02.023
 11. Bodnevich K.S., Pozhidaev A.I., Komarov N.V., Ermakova A.S. [Features of chemical treatment of silicon wafers in acid etchants]. *Sbornik trudov mezhdunarodnoi konferentsii "Innovatsionnye podkhody k resheniyu tekhniko-ekonomicheskikh problem"* [Proc. of the international conference "Innovative approaches to solving technical and economic problems"], 2020. Moscow, "Natsional'nyi issledovatel'skii universitet "Moskovskii institut elektronnoi tekhniki" Publ., 2020. pp. 70–75. (In Russ.)
 12. Tsvetkov Yu.B. *Protsessy i oborudovanie mikrotekhnologii: Moduli 1 i 2: uchebnoe posobie* [Microtech Processes and Equipment: Modules 1 and 2: Tutorial]. Moscow, MG TU im. N.Eh. Bauman Publ., 2017. 122 p. (In Russ.)
 13. Shmykov A.Ju., Mjakin S.V., Bubis N.A., Kuznetsov L.M., Esikova N.A., Kurochkin V.E. [Optimization of methods for preparing the surface of channels of microfluidic chips made of borosilicate glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2020, vol. 46, no. 5, pp. 490–496. DOI: 10.31857/S013266512005011X (In Russ.)
 14. Krasovskii A.N., Myakin S.V., Osmolovskaya N.A., Pak V.G., Sychev M.M., Shmykov A.Yu. *Opreделение kraevykh uglov smachivaniya i poverkhnostnoi ehnergii polimernykh plenok i kompozitov (metodicheskie ukazaniya)* [Determination of edge angles of wetting and surface energy of polymer films and composites (guidelines)]. Saint Petersburg, SPbGTI (TU) Publ., 2015. 16 p. (In Russ.)
 15. Krasovsky A.N., Shmykov A.Ju., Filippov V.N., Vasiljeva I.V., Mjakin S.V., Osmolovskaya N.A., Borisova S.V., Kurochkin V.E. [Study of the surface properties of coatings comprising a mixture of polystyrene and poly(styrenesulfonic acid) on the fused silica glass]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 4, pp. 51–58.
URL: <http://iairas.ru/mag/2009/abst4.php#abst6> (In Russ.)
 16. Krasovskii A.N., Shmykov A.Yu., Osmolovskaya N.A., Mjakin S.V., Kurochkin V.E. [IR spectra and surface structure of polystyrene and polystyrene sulfonic acid coatings on fused silica glass]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2014, vol. 24, no. 2, pp. 5–15. URL: <http://iairas.ru/mag/2014/abst2.php#abst1> (In Russ.)

Contacts: *Shmykov Aleksey Yur'evich*,
shmykov.alexey@gmail.com

Article received by the editorial office on 25.08.2022