

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХІМІЯ МАТЕРІАЛІВ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,
освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Хімія матеріалів: Лабораторний практикум [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка», освітня програма «Мікро- та наноелектроніка»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: А.В. Іващук. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,21 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – с. 48

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 10 від 18.06.2020 р.)
за поданням Вченої ради факультету електроніки (протокол № 5 від 25.05.2020 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ХІМІЯ МАТЕРІАЛІВ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Укладач *Іващук Анатолій Васильович, канд. техн. наук, доц.*

Відповідальний редактор *Орлов А.Т., в. о. зав. кафедри мікроелектроніки канд. техн. наук, доцент*

Рецензенти: *Білоус А. Г., зав. відділу «Хімія твердого тіла», Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ, академік НАН України, д-р хім. наук, професор*

Тимофєєв В. І., зав. кафедрою електронної інженерії, д-р техн. наук, професор

Відповідно до навчальної програми дисципліни «Хімія матеріалів» передбачено виконання 5 лабораторних робіт: «Текстурування поверхні кремнію», «Виявлення дефектів в об'ємі і на поверхні кремнію за допомогою хімічного травлення», «Виготовлення та дослідження функціональних властивостей тонких плівок наноструктурованого кремнію», «Термічне окислення кремнію», «Нанесення металевих плівок на напівпровідникові пластини методом вакуумного термічного випаровування». Студенти практично проводять технологічні процеси, які використовуються в мікро- та наноелектроніці, зокрема процеси формування наноструктур хімічними методами, нанесення металевих плівок на напівпровідникові пластини вакуумними методами, термічні процеси.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

КАФЕДРА МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

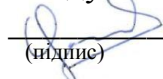
до виконання лабораторних робіт з дисципліни
«Хімія матеріалів»

для підготовки бакалаврів зі спеціальності
153 Мікро- та наносистемна техніка

Затверджено на засіданні
кафедри мікроелектроніки

Протокол від «13» 05 2020 року № 19

Завідувач кафедри


(підпис)

Анатолій Орлов
(ініціали, прізвище)

«13» травня 2020 р.

КИЇВ 2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

«Текстурування поверхні кремнію»

Мета роботи: отримати на пластині кремнію якісний текстурований шар.

Технічні вимоги і вимоги безпеки

Інструкції з охорони праці №№ 05, 11.

Обладнання та пристрої:

1. Шафа витяжна 2Ш-НЖ.
2. Електроплитка ГОСТ 24104-99.
3. Ваги аналітичні ВЛР -200.
4. Термометр водяний (0-100) °С/1° ГОСТ 21573.
5. Центрифуга лабораторна.
6. Стакан мірний скляний 1 л.
7. Ємність для приготування розчину.
8. Паличка скляна.
9. Тара з термостійкого скла для текстурування.
10. Тара для ізопропилового спирту.
11. Рукавиці гумові хірургічні ГОСТ 3-88.
12. Ємність для зберігання розчину (герметична).
13. Касета з пластинами кремнію КДБ 3-6.
14. Мікроскоп.

Матеріали:

1. Пластини кремнію КДБ 3-6.
 2. Вода деіонізована Б ГОСТ 11.29.003 –
- 80.
3. Калій їдкий ОСЧ ГОСТ 24363-80.
 4. Спирт ізопропиловий ОСЧ ГОСТ 9805-84.

Короткі теоретичні відомості

Хімічне травлення (ХТ) напівпровідникових матеріалів є не тільки однією з найважливіших операцій при хімічній обробці підкладок у виробництві приладів мікросистемної техніки (МСТ), монолітних інтегральних схем (МІС) та створенні тривимірних структур і рельєфу, але без нього неможливе проведення досліджень електрофізичних, структурних та інших властивостей напівпровідників.

Хімічне травлення використовується:

- 1) для підготовки поверхні підкладок, очищення від забруднень і оксидів;
- 2) для видалення порушеного шару, що залишається на поверхні пластин після механічної обробки (калібрування, виготовлення зрізів, різання і т.д.) і

для дослідження природи пошкоджень поверхні, зумовлених механічними обробками (різка, шліфування, полірування і т.д.); для отримання пластин необхідної товщини з досконалою поверхнею;

3) для визначення орієнтації кристалів і виявлення дефектів кристалічної структури (дислокацій, домішок, *p-n*-переходів, меж зерен і т.д.);

4) для селективного видалення шарів, отримання мезаструктур та канавок на пластинах, а також багатошарових структурах, розкриття вікон із конкретним нахилом стінок в шарах напівпровідників і діелектриків;

5) створення рельєфу в підкладці при формуванні структур об'ємної і поверхневої мікромеханіки і т.д.

Основні визначення

Ізотропне хімічне травлення - процес розчинення напівпровідника з однаковою швидкістю травлення всіх граней монокристала. Швидкість ХТ не залежить від кристалографічного напрямку поверхні травлення. Ізотропне травлення широко застосовується для полірування поверхні підкладок, формування масок і створення топології в діелектричних і металевих шарах.

Анізотропне хімічне травлення - процес розчинення напівпровідника з неоднаковою швидкістю травлення на різних гранях монокристалу. Швидкість протікання хімічної реакції залежить від кристалографічного напрямку поверхні травлення.

Ступінь анізотропії і однорідність травлення залежить від температури травлення, структурних дефектів у кристалі кремнію, власних домішок у кристалі кремнію, домішок (іонів металу), які виникають внаслідок самого процесу травлення.

Домішкова концентрація кремнію сильно впливає на травлення. Так, під час травлення кремнію, легованого бором, якщо концентрація бору перевищує 10^{19} см^{-3} , утворюється боросилікатна плівка на поверхні, яка запобігає травленню.

Анізотропне ХТ використовують для металографічного і оптичного дослідження структурних поверхневих і об'ємних дефектів, в технології мікроелектроніки - для виготовлення різноманітних типів приладів і пристроїв на основі витравлювання канавок певного профілю, вікон, отворів, мембран, масок і т.д. Найбільш широке застосування анізотропне травлення знаходить у технології мікросистем, де за його допомогою на підкладках з різних матеріалів формуються тривимірні структури різноманітних форм, а також у шарах, отриманих різними способами.

В останні десятиліття анізотропне ХТ кремнію масово застосовується в технології формування поверхні сонячних елементів з антивідбиваючими властивостями з метою ефективнішого перетворення світла в електричну енергію.

Селективне хімічне травлення ґрунтується на різній швидкості розчинення напівпровідника в різних кристалографічних напрямках. Воно призводить до утворення ямок (горбків) травлення, виявляє дислокації, неоднорідності розподілу домішок та інші дефекти, тобто мікроструктуру поверхні.

Селективне ХТ дозволяє виявити дефекти кристалічної структури підкладок (меж зерен, малокутових і двійникових меж, дислокацій, дефектів упаковки і т.д.); виявити площини з малими індексами для оптичної орієнтації кристалів; проводити препарування і поділ багат шарових гетероепітаксійних структур і т.д.

В технології мікросистемної техніки процеси рідинного хімічного травлення знайшли застосування при створенні глибокого рельєфу в підкладках (для цього широко використовуються процеси анізотропного травлення), травленні жертвних шарів для формування вільно підвішених структур. Для цих процесів ставляться більш жорсткі вимоги до селективності травників, бездефектності і хімічної стійкості маскуючих шарів, строгому контролю часу закінчення травлення. З'являються нові варіанти технічної реалізації процесу для отримання рівномірнішого профілю травлення, гладкої поверхні створюваних структур, підвищення анізотропії травлення та своєчасної зупинки процесу.

Поряд з інтегральним хімічним травленням, в якому процес розчинення напівпровідника протікає рівномірно по всій поверхні підкладки, використовується також і локальне травлення. При такому травленні видалення матеріалу відбувається лише зі строго обмежених і заданих ділянок поверхні пластин. Для забезпечення локальності ХТ застосовуються захисні маски, одержані фотолітографією або іншими способами. Травлення - критична стадія літографічного процесу. На цій стадії жорстко випробовуються адгезія, непроникність, рівень дефектності і хімічна інертність матеріалу маски. Маскування шарів з високою стійкістю до травлення гарантує мінімальне спотворення зображення при перенесенні його в підкладку. Для локального ХТ можуть використовуватися як ізотропні, так і анізотропні травники.

Практичні межі застосування процесу рідинного хімічного травлення (РХТ) визначаються його роздільною здатністю $-1,5 \div 2,0$ мкм - і відхиленням розмірів при травленні - $\pm 0,2 \div 0,5$ мкм. Якщо помилки при формуванні малюнка в резисті не є критичними, оскільки резист можна нанести повторно і провести літографію, то при неправильному формуванні рисунка (топології, рельєфу, мезаструктур) у шарах і підкладках травленням виправити помилку складно, а найчастіше - неможливо.

Відомі також і інші види травлення: розмірне, пошарове, декоруюче, підфарбовуюче ХТ напівпровідників і ін. Пошарове ХТ застосовується для рівномірного і послідовного зняття тонких поверхневих шарів напівпровідника після дифузії легуючої домішки, після іонної імплантації, для вивчення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної структури підкладок,

епітаксійних шарів і т.д. Для цього, як правило, використовують поліруючі травники з малою швидкістю ХТ (<0,1 мкм/хв) та селективні травники.

Декоруюче, підфарбовуюче ХТ - це різновиди селективного травлення і його також використовують для дослідження щільності та розподілу дислокацій, їх природи і механізму утворення, для виявлення *p-n*-переходів, різних фазових включень і т.п.

Використання хімічного травлення, хіміко-динамічного полірування, а також анізотропного і селективного травлення бути дають можливість вирішувати різноманітні завдання в технології мікроелектроніки і в дослідницькій практиці.

Хімічне травлення матеріалів ґрунтується на процесах їх розчинення в рідких середовищах. Тому знання кінетичних закономірностей, механізму та характеру процесу розчинення напівпровідника є найважливішою умовою і критерієм вибору відповідних складів розчинів травників і режимів проведення процесу для полірування, анізотропного або селективного хімічного травлення.

Загальні принципи кінетики травлення

Гетерогенні реакції травлення можна представити у вигляді послідовності процесів:

- 1) перенесення реагенту до поверхні підкладки;
- 2) адсорбція реагенту, характеризується ΔH_{ads} ;
- 3) реакція на поверхні, призводить до зміни вільної енергії ΔF ;
- 4) десорбція продуктів, характеризується ΔH_{vap} ;
- 5) перенесення продуктів від травленої поверхні.

Найповільніший етап визначає швидкість реакції. У реакціях нижчого порядку:

Швидкість = k - нульовий порядок

Швидкість = kC - перший порядок,

де k - константа швидкості хімічної реакції.

Швидкість залежить від концентрації травника (C) тільки в разі реакції першого порядку. При включенні тієї чи іншої реакції травлення в технологічний процес вибирають, як правило, процес з найменшою кількістю параметрів і переважно лінійними швидкостями травлення. Бажано також мати можливість зміни анізотропії шляхом регулювання фізичних параметрів і високу селективність процесу (тобто відсутність впливу травника на резист або шар, що знаходиться під стравлюваною плівкою). У реакціях нульового порядку слабке збіднення травника несуттєво. Однак при протіканні реакції першого порядку травник може сильно виснажитися при завантаженні десяти або більше пластин. У реакціях першого порядку залежність товщини стравлюваної плівки (або логарифма товщини) від часу лінійна. Тому закінчення реакції легко контролюється і може точно визначатися екстраполяцією.

Перехід від твердої фази до рідкої залежить від дифузії взаємодіючих речовин.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати розчин для текстурування.

Увага!

Всі роботи пов'язані з приготуванням розчинів виконувати у витяжній шафі при включеній витяжній вентиляції, у гумових рукавицях.

Дотримуватись вимог інструкції з охорони праці № 05.

1. Відміряти мірною склянкою 70 мл спирту ізопропилового.
2. Влити спирт ізопропиловий у ємність для приготування розчинів.
3. Відміряти мірною склянкою (970 ± 5) мл води деіонізованої.
4. Влити воду деіонізовану в ємність для приготування розчинів.
5. Зважити на вагах аналітичних калій їдкий 30 гр.
6. Всипати калій їдкий у ємність для приготування розчину.
7. Перемішати склянкою паличкою до повного розчинення калію їдкого.
8. Перелити одержаний розчин у ємність для зберігання розчину.

Примітки:

Допускається використовувати розчин протягом 12 місяців, зберігаючи його у герметично закритій тарі.

2. Влити розчин для текстурування в тару для текстурування.
3. Влити спирт ізопропиловий в тару для ізопропилового спирту.
4. Увімкнути електроплитку.
5. Поставити тару з розчином для текстурування на електроплитку.
6. Нагріти розчин для текстурування до температури 60°C .
7. Завантажити касету з пластинами кремнію КДБ 3-6 у тару з ізопропиловим спиртом на 5-10 сек.
8. Перевантажити касету з пластинами кремнію КДБ 3-6 у розігрітий розчин для текстурування.
9. Нагріти розчин для текстурування до температури 75°C .
10. Протримати касету з пластинами кремнію КДБ 3-6 у розчині для текстурування при температурі $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом $(8 \pm 0,5)$ хв.
11. Вийняти і промити касету з пластинами кремнію КДБ 3-6 у проточній деіонізованій воді протягом 20 хв.
12. Висушити касету з пластинами кремнію КДБ 3-6 у центрифугі.
13. Увімкнути мікроскоп відповідно до інструкції з експлуатації.
14. Проконтролювати якість текстурованої поверхні і визначити розмір утворених на поверхні кремнію пірамідок.

Контрольні запитання

1. Напівпровідникові матеріали.

2. Кремній в мікроелектроніці, його властивості.
3. Вимоги до пластин Si для НВІС.
4. Вимоги до пластин Si для ФЕП.
5. Кристалографічна структура Si.
6. Індокси Міллера.
7. Легуючі домішки для *n*-Si та *p*-Si.
8. Дефекти і дислокації в Si.
9. Особливості хімічного травлення поверхні Si.
10. Текстурування поверхні Si.
11. Склад травника для текстурування поверхні Si.

Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
5. Висновки.

Рекомендована література:

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. - М.: Техносфера. - 2005. - 334 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение. – 2007. – 493 с.
3. Ермаков О. Прикладная оптоэлектроника - М.: Техносфера. - 2005. - 414 с.
4. Розеншер Э. Оптоэлектроника. - М.: Техносфера. – 2005. – 296 с.
5. Воробьев Л.Е., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А. Оптические свойства наноструктур, под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. – С-П, Наука.-2001.- 299 с.
6. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика наноразмерных систем, под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. - С-П, Наука.- 2001.- 312 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

«Виявлення дефектів в об'ємі і на поверхні Si за допомогою хімічного травлення» (комплексна)

Мета роботи: ознайомлення з металографічним методом виявлення мікрodefektів в напівпровідниках на пластині кремнію.

Технічні вимоги і вимоги безпеки:

Інструкції з охорони праці №№ 05, 11.

Обладнання та пристрої:

1. Шафа витяжна 2Ш-НЖ.
2. Електроплитка ГОСТ 24104-99.
3. Ваги аналітичні ВЛР -200.
4. Термометр водяний (0-100) °С/1° ГОСТ 21573.
5. Центрифуга лабораторна.
6. Стакан мірний скляний 1 л.
7. Ємності для приготування розчинів.
8. Паличка скляна.
9. Тара для хімічних реактивів.
10. Рукавиці гумові хірургічні ГОСТ 3-88.
11. Ємності для зберігання розчинів (герметичні).
12. Касета для пластин кремнію.
13. Металографічний мікроскоп ММР-2Р.
14. Мікроінтерферометр МИИ-4
15. Експериментальна установка для травлення в кислотних розчинах

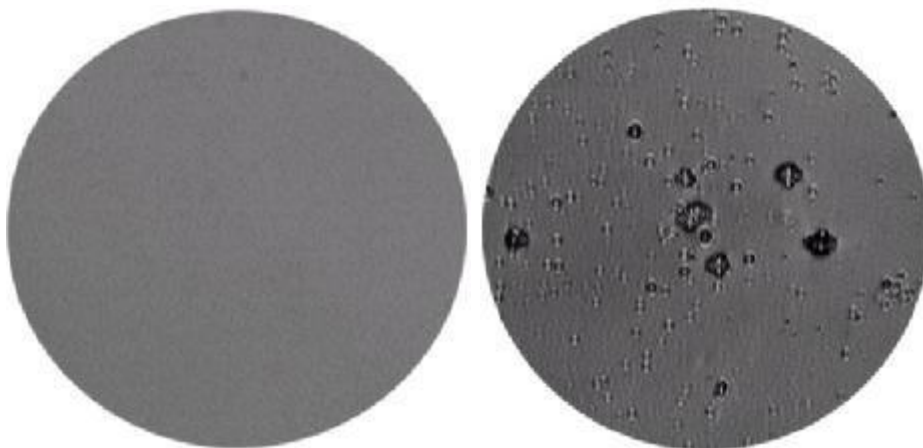
Матеріали:

1. Пластини кремнію КДБ, КЕФ.
2. Хімічні матеріали і реактиви (визначаються викладачем у залежності від варіантів завдань)

В даний час відомі різноманітні фізико-хімічні методи виявлення і дослідження об'ємних і поверхневих мікрodefektів (МД). До них відносяться різні варіанти оптичної, електронної, рентгенівської мікроскопії, спектроскопії, топографії і томографії. Серед цих методів виділяється металографічний метод виявлення МД, який застосовують у напівпровідниковій технології для експресної оцінки дефектного складу як вирощених монокристалів, так і окремих приладових структур, виготовлених з цього кристала. Металографічний метод характеризується високою чутливістю, вибірковістю, роздільною здатністю і простотою реалізації.

Суть металографічного методу виявлення дефектів полягає в отриманні

інформації про дефектний склад кристала шляхом візуального і мікроскопічного аналізу особливостей рельєфу його поверхні, розчиненої в спеціальних вибіркових травниках (або дефект-контрастних травниках, далі по тексту ДК-травниках). У результаті такої обробки формується ДК-рельєф, що складається з горбків і ямок - слідів від МД, що були у стравленому шарі кристала (див. рис. 1). Проведення поетапного ДК-травлення досліджуваного монокристалла в поєднанні з аналізом кількості і форми слідів МД, що утворюються на кожному етапі розчинення, дозволяє оцінити розподіл дефектів в об'ємі і їх об'ємну концентрацію. Ці дані необхідні в процесі вдосконалення технології вирощування монокристалів Si і технології виготовлення кремнієвих приладів.



а

б

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні Si (001) до (а) і після (б) ДК-травлення

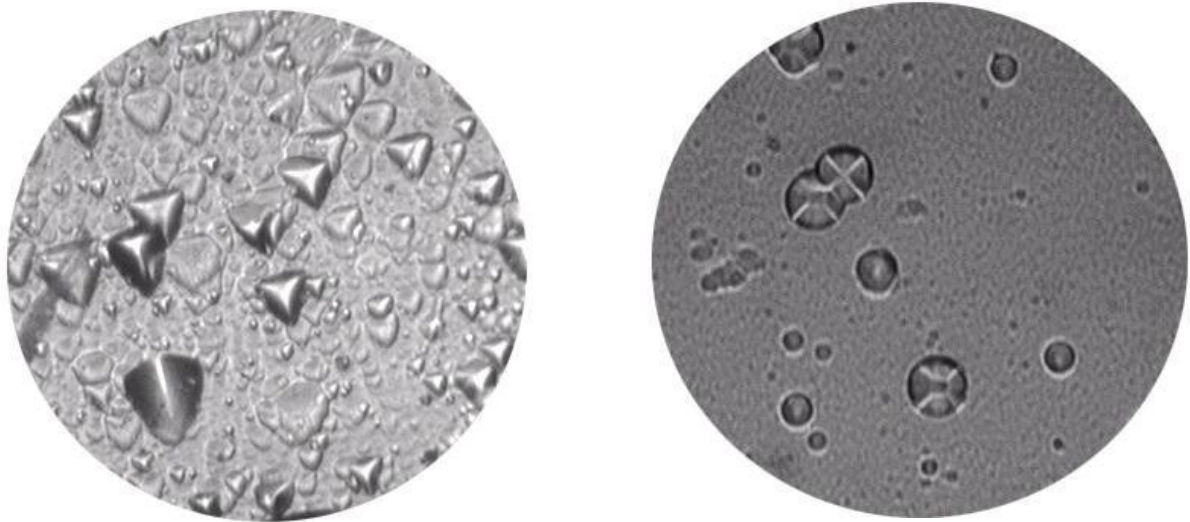
До головних завдань представлених методичних вказівок відносяться:

- ознайомлення з теоретичними основами виявлення недосконалостей структури монокристалів Si при дефект-контрастному (вибірковому) травленні;
- формування навичок підготовки поверхні Si до дефекто-виявленню (видалення домішок органічної і неорганічної природи, видалення механічно пошкодженого шару поверхні);
- освоєння процедури виявлення мікрodefектів, яка включає в себе вибір і приготування дефект-контрастних травників, вибір режиму травлення, мікрооптичного контролю травленої поверхні (аналіз форми і розміру слідів мікрodefектов), і інтерпретації спостережуваних залежностей.

Короткі теоретичні відомості

«Візуалізація» дефекту. Методика виявлення МД в об'ємі і на поверхні Si за допомогою ДК-травлення ґрунтується на різниці в швидкостях розпаду областей монокристалла, що містять дефекти, в порівнянні з кристалографічно досконалими областями. У дефектної області кристала швидкість травлення змінюється – сповільнюється або прискорюється. В результаті прискореного розчинення на місці знаходження МД формується слід у вигляді ямки, при

уповільненні розчинення – горбок. Форма сліду МД визначається багатьма факторами. Основні з них: кристалографічна орієнтація вихідної поверхні Si (див. рис. 2), «архітектура» і природа самого МД, що знаходився в стравленому шарі, а також особливості взаємодії атомів, які входили до складу дефекту, з компонентами розчину [1-3].



а - сліди МД у вигляді ямок і горбків трикутної форми на поверхні Si (111);

б - сліди МД у вигляді горбків тетрагональної і круглої форм на поверхні Si (001).

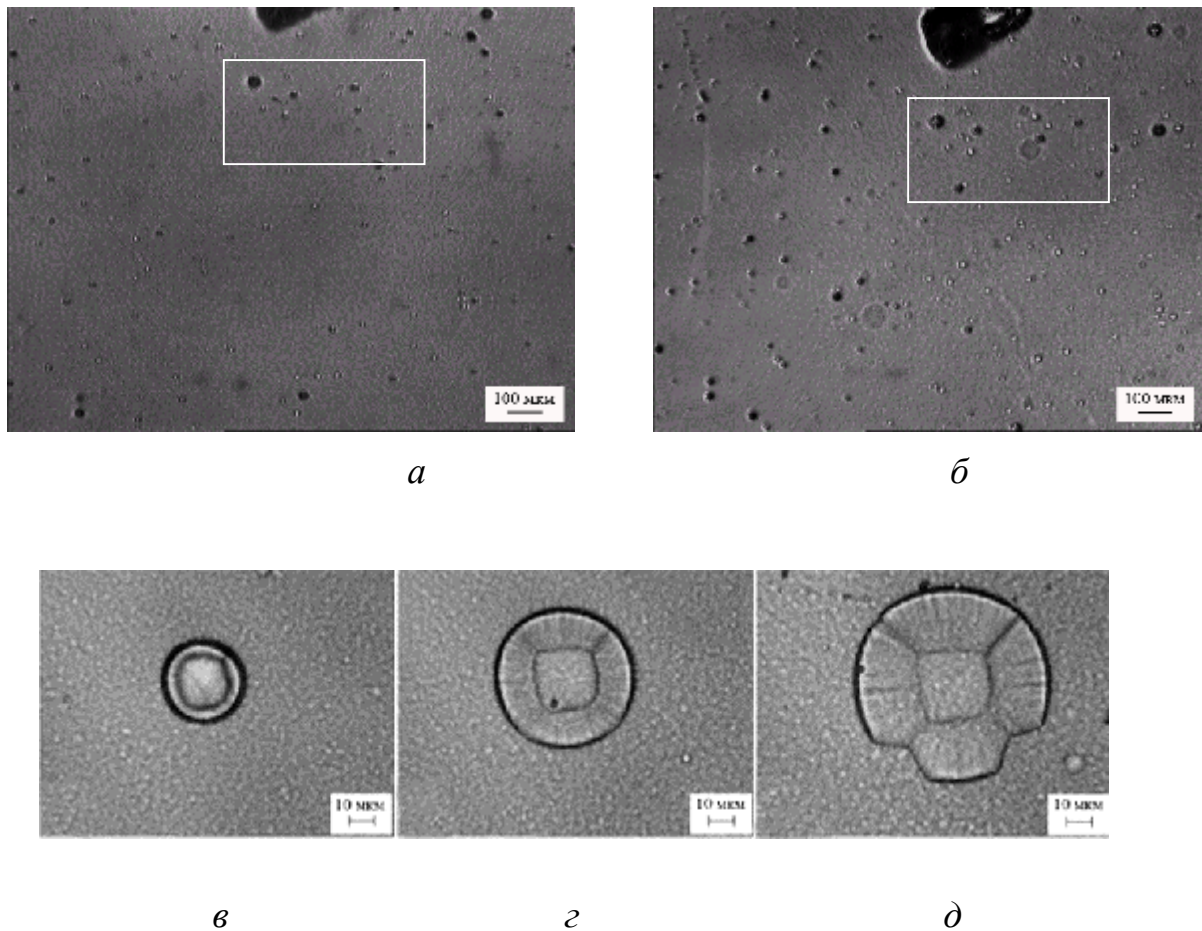
Рис. 2. Приклад МД при форми слідів розчиненні Si (111) (а) та Si (001) (б) в травника типу Сіртла (HF-CrO₃-H₂O)

Чутливість і селективність даного методу визначається фізико-хімічними процесами, пов'язаними з видаленням атомів з кристалографічних нерівноцінних позицій і взаємодією атомів, що входять до складу самого МД і компонентів травлячого розчину. Роздільна здатність ДК-травлення, так само, як і чутливість, пов'язана з ефектом збільшення і ефектом пам'яті форми сліду МД. Ефект пам'яті – збереження оптичного контрасту індивідуального сліду МД при великій товщині стравленого шару. Ефект збільшення – збільшення розміру сліду (проекції дефекту на поверхні) до десятків мікрометрів від вихідного МД розміром близько кількох нанометрів.

Завдяки ефекту пам'яті на кожному наступному етапі розчинення на поверхні одного і того ж кристала можна одночасно спостерігати сліди МД, що утворилися на попередніх етапах і в результаті даного акту розчинення. На рис. 3 а, б показаний приклад збільшення числа слідів МД на одній і тій же ділянці поверхні Si (001) в результаті травлення зразка на різну глибину в травнику типу Сіртла. При цьому сліди дефектів, виявлення на глибині 23 мкм (див. прямокутні області на рисунку), зберігаються при збільшенні сумарної

товщини стравленого шару (43 мкм) і з'являються нові сліди МД. Отже, при оцінці поверхневої густини дефектів та їх об'ємної концентрації (див. Вказівки) необхідно

враховувати прояв даного ефекту в залежності від товщини стравленого шару / часу травлення.



а, б – травлення Si (001) HF(48%):CrO₃(насич.)=1:1 (об'ємне відношення) на глибину 23 і 43 мкм в розчині;

в, г, д – травлення Si (001) в розчині HF(48%):CrO₃(насич.)=1:4 (об'ємне відношення) на глибину 15, 30 і 45 мкм;

Рис. 3. Приклади залежності форми слідів МД і їх кількості від товщини стравленого шару при розчиненні Si (001) в травниках типу Сіртла (HF-CrO₃-H

а, б – травлення Si (001) HF(48%):CrO₃(насич.)=1:1 (об'ємне відношення) на глибину 23 і 43 мкм в розчині;

в, г, д – травлення Si (001) в розчині HF(48%):CrO₃(насич.)=1:4 (об'ємне відношення) на глибину 15, 30 і 45 мкм;

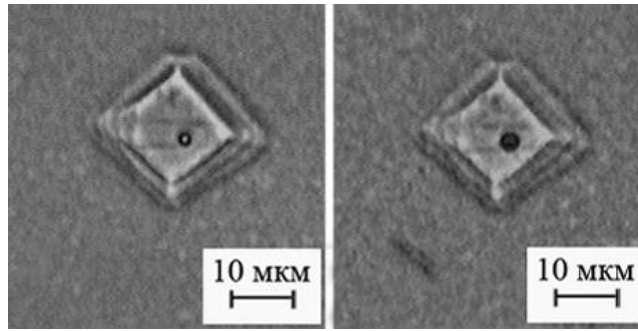
Рис. 3 - Приклади залежності форми слідів МД і їх кількості від товщини стравленого шару при розчиненні Si (001) в травниках типу Сіртла (HF-CrO₃-H₂O)

Ефект збільшення можна спостерігати при вивченні зміни форми індивідуального сліду МД в залежності від часу травлення / глибини стравленого шару. Наприклад, на малюнку 3 в, г, д показано обрану ділянку поверхні монокристала на різних етапах розчинення. З представлених даних можна побачити, що при травленні монокристала на різну глибину в травнику типу Сіртла відбувається збільшення розміру сліду МД. На глибині 15 мкм діаметр сліду МД дорівнює $18,3 \pm 0,3$ мкм, а на останньому етапі травлення діаметр цього ж сліду досягає значення $42,0 \pm 0,8$ мкм. Ефект збільшення слід враховувати при первинній ідентифікації / класифікації, наприклад, ростових мікродефектів в монокристалах. Традиційна класифікація ростових МД в Si (А, В, С і т. д типи мікродефектів) базується на оцінці розмірів слідів МД і характер їх розподілу в кристалі / пластині (таблиця 1). При цьому в існуючих методиках виявлення МД методом ДК-травлення немає точних рекомендацій щодо часу розчинення зразка Si в даному травнику, а вказується часовий інтервал: як правило, 5-30 хв. Отже, при використанні розміру сліду МД як класифікаційного признака необхідно уточнювати глибину, на якій вперше було виявлено (візуалізовано) даний слід, а також застосований травник (хімічна природа окислювача, співвідношення компонентів травлячого розчину).

Таблиця 1 Приклад класифікації ростових мікродефектів за характером розташування, концентрації і діаметру ямок, які формуються при травленні монокристалів Si, вирощених методом бестигельной зонного плавлення

Тип дефектів	Швидкість вирощування кристала, мм/мин	Місце розташування дефекту	Концентрація, см ⁻³	Діаметр ямки травлення, мкм
А	< 4,0–4,5	Смуги росту	10^8 – 10^9	30–120
В	5,0	Також	10^9 – 10^{10}	3–18
С	6,0	Між зоною з В-кластерами і зоною без дефектів	10^{10} – 10^{11}	0,3–3,0
Д	> 6,0	Хаотично, близько до центру	10^{10} – 10^{11}	0,1–1,0

Чому ж так важливі природа і склад використаного травника в процедурі виявлення та ідентифікації типу МД? Залежно від природи окислювача (а точніше – від фізико-хімічних особливостей процесу розчинення при використанні даного окислювача) ефект збільшення може проявлятися по-різному.



а

б

а – глибина травлення 23 мкм, б – глибина травлення 52 мкм

Рис. 4 Приклад слідів МД, що формуються при травленні Si (001) в розчині HF-K₂Cr₂O₇-H₂O на різну глибину

З рис. 4 можна побачити, що при використанні в якості окислювача біхромату калію K₂ Cr₂ O₇ (травник типу Секко) формується тетрагонально-симетричні сліди. Однак не тільки їх форма, а й характер зміни розміру в залежності від глибини / часу травлення, різняться в порівнянні з тетрагонально-симетричними слідами МД, що формуються при розчиненні Si в травнику типу Сіртла (див. рис. 3 в, г, д). Наприклад, діаметр (в даному випадку – діагональ, див. рис. 4) окремого тетрагонального сліду МД, виявленого при використанні травника HF-K₂Cr₂O₇-H₂O, на глибині 23 мкм дорівнює $22,0 \pm 0,6$ мкм, а при глибині 40 мкм – $21,5 \pm 0,8$ мкм. Тобто в травнику HF-K₂Cr₂O₇-H₂O для даної форми сліду МД (типу МД) ефект збільшення виражений слабо.

Розчини для травлення. Прийнято вважати, що в основі будь-якого травника для Si має міститися 2 обов'язкові компоненти: окислювач і розчинник оксиду (комплексоутворювач). Окислювачі: неорганічні кислоти типу HNO₃, H₂SO₄, пероксиди H₂O₂, Na₂O₂, солі K₂Cr₂O₇, KMnO₄, NaClO. Розчинники (комплексоутворювачі): кислота HF, гідроксиди KOH, NaOH, гідроксид триметиламонія і деякі інші речовини. Вода в залежності від умов може виступати в якості окислювача і як розчинник.

Крім перерахованих компонентів до складу травника вводять регулятори швидкості травлення - сповільнювачі або прискорювачі. Серед сповільнювачів широко застосовують карбонові кислоти (наприклад, CH₃COOH). Механізм уповільнення зводиться до зниження ступеня дисоціації сильних неорганічних кислот. Прискорювачі працюють як додаткові активні окислювачі напівпровідника, збільшуючи сумарну швидкість процесу. Як прискорювачі використовують важкі галогени (Br₂, I₂), їх кислоти (HBr, HI) або солі (KBr, KI). Роль додаткового окислювача грає атомарний кисень, що виділяється в результаті взаємодії з водою фторидів бору, що утворюються в середовищі HF. Найчастіше до складу травника вводять модифікатори в'язкості (гліцерин / гліколь), ПАР. У селективному травнику для збільшення контрастів їх дії

вводять сполуки металів, які відрізняються високими позитивними значеннями електрохімічного потенціалу (наприклад, $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$) [4, 5].

Велика частина ДК-травників відноситься до кислотних розчинів, так як містить HF, хоча останнім часом з'являються роботи, які свідчать про можливість виявлення дефектів в лужних розчинах [6]. Як окислювач застосовують солі металів високих ступенів окислення - наприклад, CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, рідше KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Травники на основі HF з вмістом таких окислювачів, як правило, формують сліди дефектів більш контрастні в порівнянні з розчинами, що містять як окислювач HNO_3 . Крім того, ці травники характеризуються помірними швидкостями розчинення в порівнянні з розчинами, що містять HNO_3 (див. таблицю 2). Такі значення швидкостей травлення, з одного боку, необхідні для експресної оцінки дефектності на різних етапах вирощування монокристалів і виготовлення приладів на його основі, і, з іншого боку, є достатніми для точного контролю розподілу дефектів по глибині. Склади розчинів HF-окислювач- H_2O , придатні для виявлення різних дефектів, в тому числі, МД, встановлювалися емпіричним шляхом. Найбільш відомі склади ДК-травників наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Склади і швидкості травлення деяких ДК-травників

Травник	Склад травника*	Швидкість травлення, мкм/мин**	Примітки
Деша	HF – 100 см ³ , HNO ₃ – 30 см ³ , CH ₃ COOH – 120 см ³	< 0,01	Придатний для всіх кристалів, придатний для виявлення мікрodefektів
Граффа	HF – 10 см ³ , HNO ₃ – 200 см ³ , CH ₃ COOH – 40 см ³	~1,85	Також
Сиртла	HF – 100 см ³ , CrO ₃ – 50 г, H ₂ O – 120 см ³	~1	Придатний для виявлення дефектів на поверхнях (111) і (110) Si [2, 46]
Янга	HF – 100 см ³ , CrO ₃ – 15 г, H ₂ O – 100 см ³	~1,5	Придатний для виявлення дефектів на поверхнях (100), (111) і (110) Si
Сео	12 М HF 0,15 М KBrO ₃	0,15–0,5	Придатний для виявлення дефектів на (111) і (100) Si
Секко	HF – 100 см ³ ; K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,15 М) – 50 см ³	~1,5	Травлення рівномірно в УЗ поле; поглиблення яйцеподібної форми, придатний для всіх орієнтацій
Райта	HF – 60 см ³ , HNO ₃ – 30 см ³ , CrO ₃ (5М) – 30 см ³ , Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O – 2 г, CH ₃ COOH – 60 см ³ , H ₂ O – 60 см ³	~ 1	Придатний для травлення будь-яких кристалографічних поверхонь; чіткий малюнок травлення

Шиммеля	HF – 100 см ³ , CrO ₃ (1M) – 30 см ³ ,	~ 2	Висока швидкість травлення; потреба в УЗ перемішуванні відсутня; поглиблення яйцеподібної форми, будь- які орієнтації
Сейлора	HF – 60 см ³ , HNO ₃ – 30 см ³ , Br ₂ – 0,2 см ³ , Cu(NO ₃) ₂ -2,3 г	~ 0,4	Для виявлення дислокацій на поверхні (112) Si

Примітка * - Концентрація HF становить 48 мас.%, HNO₃ - 70 мас.%, CH₃COOH - 90 мас.%, якщо не вказано інше;

Примітка ** - Швидкості травлення відносяться до поверхонь, зазначених в оригінальних джерелах.

Детальний механізм розчинення Si в ДК-травниках у загальному випадку наступний. В процесі розчинення напівпровідника беруть участь 2 типи носіїв заряду: електрони і дірки. Роль окислювача зводиться до генерування дірок у процесі його відновлення, необхідних для розриву зв'язку Si-Si. В результаті окислення напівпровідника відбувається формування важкорозчинного оксиду SiO_x. Зазвичай ця стадія травлення найбільш чутлива до кристалографічної орієнтації поверхні (щільності упаковки атомів, числу вільних зв'язків). Як розчинник утвореного оксиду застосовують HF. На підставі такого підходу (розподіл травлення на дві стадії - утворення оксиду і його розчинення / комплексоутворення), прийнято вважати, що якщо швидкість лімітована стадією є окислення – то можна очікувати формування ДК-рельєфу або кристалографічного рельєфу. У разі, коли комплексоутворення обмежує швидкість травлення, травник проявляє поліруючі властивості.

Травлення монокристалів Si – це гетерогенний процес. Тому, як і в будь-якому іншому гетерогенном процесі, його можна виділити основні стадії:

- 1) дифузія реагентів з обсягу травника до поверхні напівпровідника;
- 2) адсорбція реагентів;
- 3) утворення активованого комплексу, хімічна реакція;
- 4) десорбція продуктів реакції;
- 5) дифузія продуктів реакції в об'єм травника.

Третю стадію іноді називають кінетичною стадією процесу. Будь-яка з цих стадій може обмежувати швидкість розчинення Si і визначати особливості мікро- і наноморфології поверхні кристала. Наприклад, практичним шляхом встановлено, що якщо розчинення протікає в дифузійному режимі, то спостерігається формування переважно гладких поверхонь. Якщо швидкість визначальним процесом є хімічна реакція, то ми можемо отримати кристалографічний або дефект-контрастний рельєф. Слід розуміти, що лише один процес, наприклад, хімічний акт, не може вносити основний вклад в загальну швидкість розчинення. Істотна роль особливо при вибіркового травленні Si належить адсорбційно-десорбційним процесам як вихідних

речовин, так і продуктів реакції. Зміна співвідношення між компонентами, що травлять розчину призводить до зміни режиму травлення – конкуренції різних стадій гетерогенного процесу. Однак достеменно невідомо, як цей процес відбувається на атомному рівні на міжфазній межі «поверхня- травник». Знання цих особливостей дозволило б прояснити спостерігаються явища при ДК-травленні (ефект пам'яті і ефект збільшення форми сліду МД) і керувати вибірковістю травників на атомному рівні. В даний час для прояснення механізму реакції розчинення кремнію на такому тонкому рівні використовують різні моделі, що базуються на методах Монте-Карло [7].

Порядок виконання роботи

Приготувати розчини для травлення у відповідності до варіанту завдання викладача.

Увага!

Всі роботи пов'язані з приготуванням розчинів виконувати у витяжній шафі при включеній витяжній вентиляції, у гумових рукавицях.

Дотримуватись вимог інструкції з охорони праці № 05.

Об'єкт дослідження – бездислокаційних монокристали Si (001) марок КДБ, КЕФ, вирощених методом Чохральського, з різним питомим опором з діапазону 4-20 Ом • см.

Процедура виявлення МД пропонованим методом складається з наступних етапів:

1) підготовка зразків до ДК-травлення

- поділ пластин на зразки розміром 5×5 мм²
- очищення досліджуваної поверхні від домішок
- видалення механічно порушеного шару методом хімічного полірування

2) розчинення зразків в обраному ДК-травнику

3) мікроскопічне дослідження травлення поверхні (проводиться на мікроінтерферометрі МІІ-4)

- визначення товщини стравленого шару на даному етапі розчинення
- вибір ділянок поверхні для спостереження за розвитком форми слідів

МД на наступних етапах травлення

- визначення діаметра та висоти слідів МД
- розрахунок концентрації МД

Етапи 2, 3 проводять мінімум 3 рази
аналіз отриманих даних

Підготовка поверхні зразків до розчинення.

При виявленні мікроефектів ДК-травленням важливу роль відіграє передісторія зразка, яка включає такі технологічні процеси, як вирощування монокристалів, нарізку його на пластини, шліфування, хіміко механічну

обробку і очищення поверхні безпосередньо перед процесом розчинення. Дотримання рекомендованих процедур проведення підготовки зразків на різних етапах дозволяє підвищити відтворюваність експерименту і виключити появу артефактів травлення, які можуть бути викликані наявністю поверхневих домішок і включень як органічної, так і неорганічної природи (Si, плівки SiO₂, Si₃N₄, іони металів, атомарні забруднення Cu, Ag, Au і т.д.) [5, 9-11].

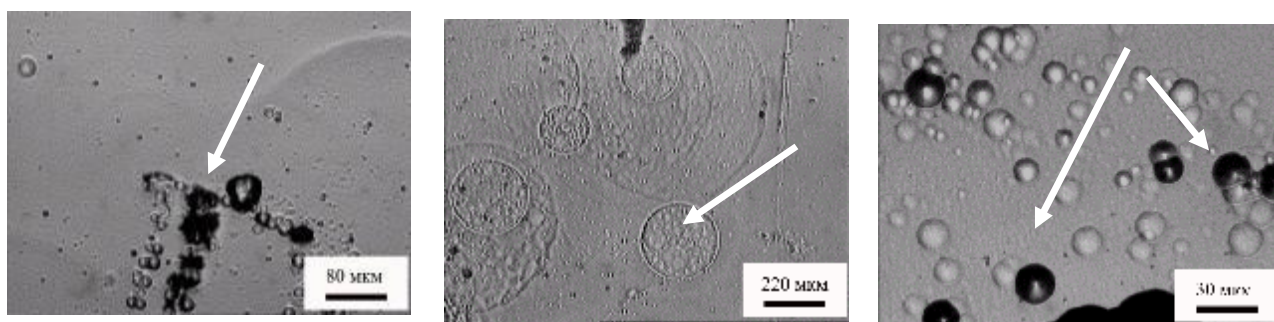
До таких артефактів, тобто деталей рельєфу, не пов'язаних з присутністю МД в стравленому шарі, можна віднести:

- наявність розвиненого рельєфу в результаті розтравлювання механічних пошкоджень, нанесених при нарізці зразків або необережному поводженні зі зразком;

- маскування поверхні газоподібними продуктами розчинення Si через адсорбції домішками;

- поява локальних скупчень слідів травлення на поверхні, різко відрізняються за формою і розмірами від основної маси слідів (сліди такого типу можуть бути пов'язані як з забрудненням вихідної поверхні, так і випаданням домішок з розчину травлення;

для уточнення природи забруднень необхідно провести локальний елементний аналіз ділянок поверхні.



а

б

в

а - механічне ушкодження (подряпина), б - адсорбція газоподібних продуктів реакції, в - мікромаскування домішками (темні горбки)

Рис. 5. Приклади не пов'язаних з мікродфектами слідів

Пластини досліджуваних марок Si поділяються на зразки площею 5 × 5 мм² методом скрайбування (нанесення лінійних надрізів перпендикулярно поверхні пластини за допомогою спеціального алмазного різця). Після нарізки поверхню зразків слід піддати обдуву сильним струменем повітря для видалення кремнієвої крихти і провести інтенсивну гідромеханічну чистку (поєднання промивання бідистилятом з механічним впливом на поверхню, призначену для травлення).

Оглянути поверхню зразка за допомогою бінокулярного мікроскопа на

присутність різних слідів забруднень і механічних пошкоджень.

З метою видалення домішок органічного походження рекомендується обробка зразка полярними (спирт, ацетон) і неполярними (бензол) розчинниками з наступним кип'ятінням в суміші 2 H₂SO₄ (98 мас.%): 1 H₂O₂ (30 мас.%) При 110 °С (суміш Каро). Для більш ретельного видалення адсорбованих частинок Si і металевих домішок зразок можна обробити в розчині типу 1 NH₄OH (25 мас.%): 1 H₂O₂ (30 мас.%): 5 H₂O при 70°С. Кожна процедура очищення закінчується гідромеханіческою чищенням поверхні зразка.

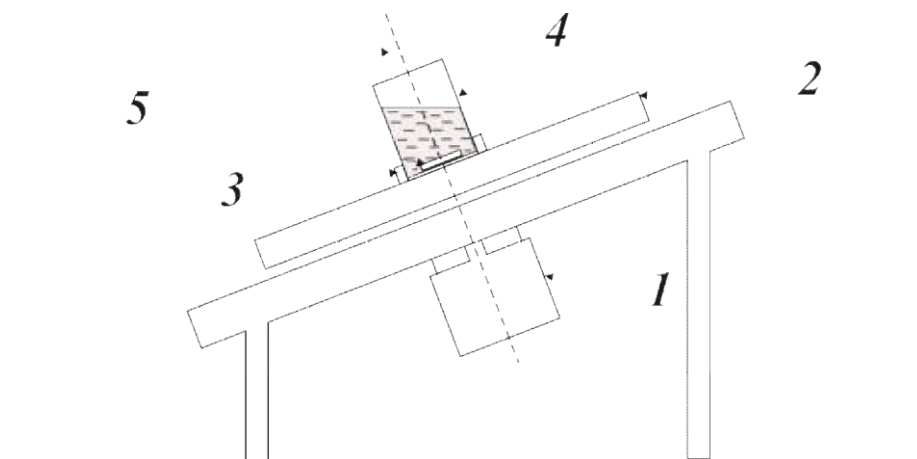
Безпосередньо перед ДК-травленням досліджувану поверхню зразка травлять в одному з поліруючих складів HF-KMnO₄-H₂O [12] або HF-HNO₃-H₂O [10] на глибину 20-30 мкм (схема установки травлення приведена нижче). Полірування зразка необхідно для видалення поверхневих дефектів, в тому числі, механічних пошкоджень. Процедура полірування закінчується гідромеханічним очищенням.

Дефект-контрасні розчинення.

Для більш точного визначення товщини стравленого шару на поверхню зразка наносять маску (сапфірове скло).

За завданням викладача готують розчин (и) травлення із заданою концентрацією HF і окислювача (CrO₃ або K₂Cr₂O₇). Для приготування травників використовують концентровану 48 мас. % HF і насичені водні розчини CrO₃ або K₂Cr₂O₇.

У тетрафторетіленовий реактор за допомогою спеціального тримача поміщають зразок (досліджувану поверхню вгору) і завантажують його в установку травлення (рис. 6).



1 – електродвигун; 2 – обертовий механізм; 3 – тримач реактора; 4 – тефлоновий реактор; 5 – зразок

Рис. 6. Експериментальна установка для травлення в кислотних розчинах

У тефлоновий реактор зі зразком (001) Si заливають ДК-розчин травлення і засікають час, приводячи обертаючий механізм в рух, відзначають температуру, при якій проводиться дослід. Після закінчення ДК-травлення реактор виймають з тримача установки і промивають його під сильним струменем проточної води. Витягають зразок з тримачем з тефлонового реактора і по черзі занурюють в попередньо приготовані ємності з дистильованою водою (не менше 3-х). Потім зразок гідромеханічно очищають і висушують. Зразок готовий для мікроскопічних досліджень.

ДК-травлення проводять (мінімум) в три етапи для вивчення розподілу дефектів по глибині, визначення наявності ефектів пам'яті і збільшення форми сліду МД при роботі з заданим ДК-складом.

Методика мікроскопічного дослідження.

У даній частині роботи використовують мікроінтерферометр Линника МИИ-4, дооснащений мікрогоніометром і системою відеофіксації) і металографічний мікроскоп ММР-2Р.

Мікронавігація на протравленій поверхні. Однією з особливостей вивчення формоутворення ДК-рельєфу поверхні Si є відпрацювання та використання методів мікронавігації – пошуку певного сліду МД в межах великої площі зразка на різних етапах процесу розчинення кристала.

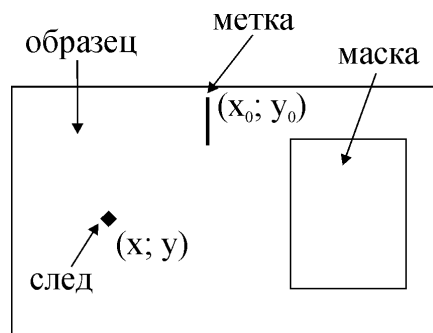


Рис. 7. Розташування мітки на поверхності Si

Для полегшення пошуку досліджуваного сліду МД на поверхню зразка перед початком експерименту наноситься мітка (рис. 7). Зразок після розчинення в ДК-травнику поміщають на предметний столик мікроскопа МИИ-4 або ММР-2Р. Так як предметний столик може переміщатися в двох взаємно перпендикулярних напрямках, і величина його переміщення відраховується за шкалами барабанів, то один із напрямів можна прийняти за вісь x , а другий – вісь y . Підстава мітки приймається за точку відліку з координатами $(x_0; y_0)$ ($x_0; y_0$ - значення на шкалах барабанів взаємно перпендикулярних мікрометричних гвинтів), потім фіксується значення переміщення $(x; y)$ для досліджуваного сліду МД і розраховується абсолютна різниця переміщень між підставою мітки і слідом МД ($\Delta x = x_0 - x$, $\Delta y = y_0 - y$), яка залишається постійною на всіх етапах травлення. Після чергового етапу розчинення підставу мітки знаходять

вищеописаним методом і до отриманого значення додають абсолютну різницю (Δx , Δy).

Вимірювання висоти елементів рельєфу травлених поверхонь. Проводять на мікроінтерферометрі МІІІ-4. Перед вимірами уважно вивчіть інструкцію з експлуатації МІІІ-4.

Слід встановити, на яку частку інтервалу між смугами ΔN згинається смуга в місці знаходження досліджуваного елемента рельєфу (рис. 8).

У прикладі, наведеному на рис. 8, вигин смуги становить 1 і 1/3, тоді висота нерівності h буде розраховуватися за формулою:

$$h = 0,27 \cdot \Delta N = 0,27 \cdot 4/3 = 0,36 \text{ мкм} \quad (1)$$

Вимірювання висоти проводять не менше 3-х разів. Вказують похибку визначення висоти вимірюваного елемента рельєфу.



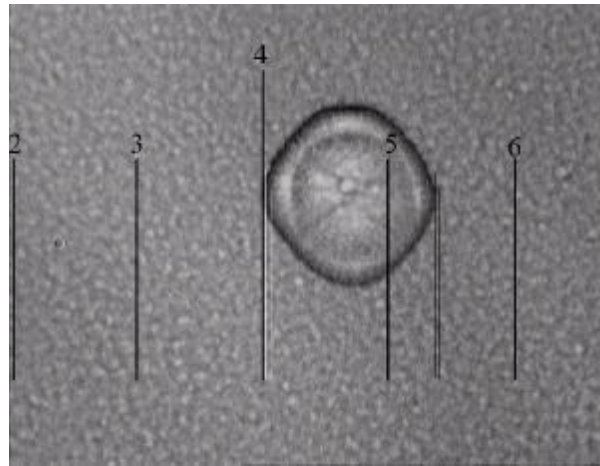
Рис. 8. Приклад викривлення інтерференційних смуг

Визначення діаметра елемента рельєфу (відстані між елементами).

Також проводять за допомогою МІІІ-4. Замість окуляра на зовнішній діаметр тубуса встановлюють гвинтовий окулярний мікрометр (ГОМ). Приклад поля зору при візуальному спостереженні з ГОМ показаний на рис. 9.

Обирають напрямку, в якому буде проводитися вимір діаметра (відстані). В точку відліку поміщають один з «довгих» штрихів, які перебувають в полі зору. З цим штрихом за допомогою мікрометричного гвинта ГОМ поєднують «короткий» подвійний штрих так, як це показано на рис. 9 (початкове положення I, або виділений білим подвійний штрих). Відзначають показання на шкалі барабана мікрометричного гвинта ГОМ. Подвійний штрих переміщують в обраному напрямку до кінцевої точки вимірювання (рис. 9, кінцеве положення II, або виділений чорним подвійний штрих) і відзначають показання на шкалі барабана мікрометричного гвинта ГОМ. Обчислюють різницю між показаннями барабана мікрометричного гвинта ГОМ в початковій і кінцевій точках вимірювань. Цю процедуру для кожного елемента рельєфу проводять не менше 3-х разів. Слід враховувати, що ціна поділки на шкалі барабана мікрометричного гвинта відповідає 0,3 мкм; відстань між довгими штрихами в

поле зору інтерферометра становить 30 мкм. Діаметр сліду мікродефекта на рис. 9 дорівнює (42 ± 1) мкм.



- початкове положення подвійного штриха,
- кінцеве положення подвійного штриха.

Рис. 9. Поле зору при візуальному спостереженні з гвинтовим окулярним мікрометром

Визначення нормальної швидкості травлення базової поверхні.

Визначення нормальної швидкості травлення поверхні кремнію можна проводити двома способами: за допомогою мікроінтерферометра Линника МІІІ-4 (якщо на поверхні є ділянка, захищена маскою) і по зміні маси зразка до і після травлення.

Спосіб 1. При наявності на травній поверхні ділянок, захищених від розчинення, нормальна швидкість вимірюється по відношенню глибини стравленого шару h до часу травлення t . Глибина h розраховується як різниця показань за шкалою барабана фокусійного мікрометричного гвинта при фокусуванні на травленій і нетравленій поверхні, відповідно. Ціна поділки шкали барабана фокусуємого мікрометричного гвинта відповідає 3 мкм.

Нормальна швидкість травлення розраховувалася в мкм / хв за формулою:

$$V_H = h/t, \text{ де} \quad (2)$$

h – глибина стравленого шару, мкм; t – час травлення, хв.

Необхідно провести обчислення швидкості травлення на декількох ділянках поверхні і привести похибку визначення.

Спосіб 2. Якщо на травленій поверхні відсутні попередньо захищені ділянки, нормальна швидкість розчинення цієї поверхні розраховується зі зміни маси зразка до і після розчинення.

Розрахунок об'ємної концентрації МД. Для розрахунку об'ємної концентрації МД (C_v) застосовують формулу 3:

$$C_v = (S_{пз} \times H_{дк}) - 1 \times N_{ср}, \text{ де} \quad (3)$$

$S_{пз}$ – площа поля зору мікроскопа, см²;

$H_{дк}$ – товщина травленого шару, етап розчинення зразка у виборчому травнику, см;

$N_{ср}$ – середнє число дефектів.

Отриманий результат записують з урахуванням похибки визначення шуканої величини; одиниці виміру [см⁻³].

Приблизні варіанти завдань:

1. Вивчити особливості поетапного ДК-травлення зразка (001) Si заданої марки (КДБ або КЕФ різних питомих опорів) в ДК-травника зазначеного викладачем складу. Оцінити поверхневу щільність і об'ємну концентрацію МД.

2. Порівняти особливості виявлення МД в зразках, вирізаних з різних ділянок пластини (001) Si заданої марки, при травленні в одному з ДК-травників. Відзначити і пояснити відмінності / схожість формованого ДК-рельєфу, оцінити об'ємну концентрацію МД.

3. Порівняти особливості виявлення МД в зразках, вирізаних з пластин (111) Si різних марок, при травленні в одному з ДК-розчинів. Відзначити і пояснити відмінності / схожість формованого ДК-рельєфу, оцінити об'ємну концентрацію МД.

4. Вивчити закономірності формоутворення слідів МД при поетапному розчиненні зразків, вирізаних із сусідніх ділянок пластини Si однієї марки, в ДК-травниках з різними окислювачами. Відзначити і пояснити відмінності / схожість формованого ДК-рельєфу, оцінити об'ємну концентрацію МД.

Контрольні запитання

1. Що таке травлення? Які види травлення Ви знаєте?

2. Рідинне травлення і області його застосування.

3. Рідинні травлення як гетерогенний процес. Основні стадії, що лімітують швидкість травлення. Що таке ізотропний і селективний режими травлення?

4. Що таке дефект-контрастне травлення? Чим можна пояснити чутливість рідинного травлення до дефектного складу обсягу і поверхні напівпровідника?

5. Які компоненти повинні входити в розчини для ДК-травлення Si? Наведіть приклади ДК-травників для елементарних напівпровідників Si, Ge; напівпровідникових сполук GaAs, ZnS.

6. Які фактори впливають на деталі ДК-рельєфу (форму слідів МД, їх розмір, контрастність, кількість)?

7. Що таке ефекти пам'яті і збільшення форми слідів МД? Як ці явища

впливають на процедуру класифікації МД, розрахунок поверхневої густини і об'ємної концентрації МД?

8. Як зміниться форма слідів мікрodefектов при зміні кристалографічної орієнтації монокристалів Si (001) - (011) - (111)?

9. Чому перед ДК-травленням необхідно проводити ретельне очищення поверхні зразків? Які Вам відомі склади для очищення поверхні Si від різних домішок?

10. Якими методами можна визначити наявність домішок на поверхні кристала і як вони впливають на ДК-рельєф? Наведіть приклади.

11. Розрахувати швидкості травлення (001) Si в залежності від складу травника HF-CrO₃-H₂O. Побудувати залежність в координатах «швидкість-концентрація».

Як можна інтерпретувати зміну швидкості розчинення із зростанням концентрації окислювача?

12. Чому при виявленні дефектів методом ДК-травлення важливо кількісне співвідношення компонентів при використанні розчинів однієї системи, наприклад HF- K₂Cr₂O₇-H₂O або HF-CrO₃-H₂O?

13. Чи зміниться форма слідів МД і їх кількість при розчиненні Si марок КДБ-12, КДБ- 4,5, КЕФ-4,5 в ДК-травнику фіксованого складу? Відповідь аргументуйте.

14. Які ще розчини застосовують для очищення поверхні від домішок різних металів?

15. Як перевірити гидрофобность або гидрофильность поверхні після очищення? Для чого це необхідно знати?

Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
5. Висновки.

Рекомендована література:

1. Усенко А. Е., Юхневич А. В. Выявление микродефектов в совершенных монокристаллах кремния методом селективного растворения // Известия Высших учебных заведений. Материалы электронной техники. –2009. – № 2.– С. 38–43.

2. А. В. Юхневич, Л. Е. Шуваев, С. В. Артемьева [и др.]. Кристаллографические особенности химического выявления дефектов в монокристаллах кремния // Электронная техника. Серия 6. – 1983. – Т. 176,



Вып. 3. – С. 63–65.

3. С. С. Шифрин, М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. «Проекционное» травление как метод исследования дефектов структуры кристаллов полупроводников // Кристаллография. – 1982. – Т. 27, № 4. – С. 712–721.

4. К. Сангвал. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. – 496 с.

5. И. Г. Пичугин, Ю. М. Таиров. Технология полупроводниковых приборов. – М.: Высшая школа, 1984. – 288с.

6. J. Nijdam, J. G. E. Gardeniers, C. Gui [et al.]. Etching pits and dislocations in Si {111} // Sensors and Actuators A – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 238 – 247.

7. Y. Xing, M. A. Gosalvez, K. Sato. Step flow-based cellular automaton for the simulation of anisotropic etching of complex MEMS structures. // New Journal of Physics. – 2007. – Vol. 9. – P. 436–453.

8. M. A. Gosalvez, R. M. Nieminen, P. Kilpinen [et al.] Anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon: atomistic Monte-Carlo simulations and experiments // Applied Surface Science. – 2001. – Vol. 178, № 1–4. – P. 7 – 26.

9. Химическая обработка в технологии ИМС/В. П. Василевич, А. М. Кисель, А. Б. Медведева, В. И. Плебанович, Ю. А. Родионов. – Полоцк: ПГУ, 2001. – 260 с.

10. Готра, З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник.– М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.

11. Kern, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 6. – P. 1887–1892.

12. А. Е. Усенко, А. В. Юхневич. Особенности морфологии поверхности монокристаллов кремния при растворении в кислотных полирующих травителях // Ж. общей химии. – 2007. – Т. 77, № 3. – С. 400–404.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

«Виготовлення та дослідження функціональних властивостей тонких плівок наноструктурованого кремнію»

Мета роботи: дослідження функціональних властивостей наноструктурованого кремнію для створення нових типів оптоелектронних приладів.

Короткі теоретичні відомості

Наноструктурований кремній (пористий кремній ПК, нанопористий кремній НПК) є унікальним матеріалом завдяки своїм гетеруючим, пасивуючим, антивідбивним і оптичним властивостям. З методів отримання шарів ПК найбільш розповсюдженими є два: анодного електролітичного травлення монокристалічного кремнію в розчинах на основі плавикової кислоти і хімічного травлення. Перший метод дозволяє в широких діапазонах змінювати властивості шарів пористого кремнію. Проте він має кілька істотних недоліків: складність суміщення зі стандартною кремнієвою технологією, неповне використання площі пластини, неможливість масової обробки виробів. Як відомо, мікроструктура визначає більшість фізичних властивостей матеріалу. Зокрема, багато властивостей ПК визначаються квантово-розмірними ефектами. Але різноманіття структур пористого кремнію, що залежить від стану поверхні кремнію, його рівня легування, режимів анодування або хімічного травлення, складу травників, не дозволяє однозначно інтерпретувати результати досліджень.

Існують численні методи отримання *por-Si* з використанням не електролітичного, а чисто хімічного травлення кремнію. Для цього до складу травника поряд з HF додається сильний окислювач. Найчастіше для отримання пористого кремнію використовують склади: HF + HNO₃ + H₂O; NaNO₂ + HF + оцтова кислота + гліцерин з різною концентрацією компонентів. У цих умовах доокислення іонів Si²⁺ до Si⁴⁺ відбувається вже не іонами водню, а більш сильними окислювачами і, відповідно, без виділення водню.

Розглянемо детальніше процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при його електролітичному або хімічному травленні, і, насамперед, - можливість вторинної кристалізації кремнію в результаті диспропорціювання іонів Si²⁺. Як електролітичне, так і хімічне травлення кремнію багато в чому побідні. Це багатостадійні процеси, що можуть бути представлені великою кількістю послідовних і рівнобіжних реакцій. Основними є дві реакції, які протікають послідовно. Перша з них безпосередньо пов'язана з переносом заряду через міжфазну межу кремній/розчин і протікає за участю дірок h^+ . В іонній формі ця реакція може бути записана:



Іони, що утворюються при цьому, Si²⁺ малостійкі. Тому надалі вони або

окисяються, наприклад, іонами водню:



або беруть участь у реакції диспропорціювання за схемою:



У результаті реакції (2б) утвориться вторинний атомарний кремній у кількості, рівній половині іонів кремнію, що беруть участь у цій реакції, а інша його половина зв'язується присутніми в розчині іонами F^- , утворить міцні комплексні іони $[\text{SiF}_6]^{2-}$ і в такому вигляді переходить у розчин. Насправді обидві вторинні реакції (2a) і (2б) протікають паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту. Серед великого різноманіття напівпровідникових матеріалів лише кремнію властива реакція диспропорціювання його іонів з взаємним обміном електронами і перетворенням у нейтральний атом та іон з підвищеною валентністю.

При цьому на поверхні кремнію утворюються своєрідні початкові дефекти - "зайві" поверхневі атоми кремнію. Концентрація атомів, що повторно кристалізуються протягом однієї секунди на поверхні кремнієвої підкладки, зрівнюється або перевищує поверхневу концентрацію вихідних ґраток. У цих умовах атоми кремнію не можуть рівномірно добудовувати кристалічні ґратки вихідного кремнію. Більш ймовірним стає хаотичний розподіл вторинних атомів кремнію по поверхні підкладки, у тому числі, з утворенням агрегатів, що складаються з декількох атомів вторинного кремнію. Ці новоутворення можуть знову розчинятися відповідно до реакції (1). Однак у результаті квантово-розмірного розширення забороненої зони їхній електричний опір може виявитися на багато більшим, ніж опір вихідного кремнію, що збільшує стійкість кремнієвих агрегатів до розчинення. Таким чином, на поверхні кремнію виникають статистично розподілені острівці з підвищеною стійкістю до розчинення (поверхневі нанокристаліти). Такими процесами забезпечується перша стадія утворення пористого чи нанопористого кремнію - виникнення поверхневих неоднорідностей квантово-розмірного масштабу. Надалі кремній буде розчинятися переважно в проміжках між нанокристалічними агрегатами, тобто почнеться утворення і поглиблення пор (рис.1).

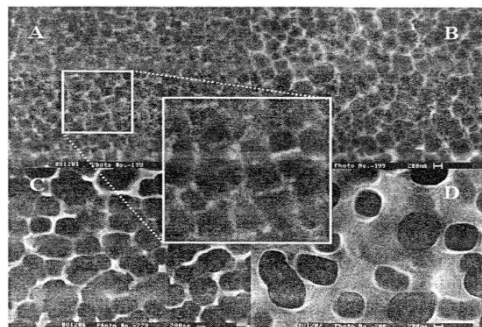


Рис. 1. СЕМ фотографія поверхні кремнію з різним питомим опором: (A) 0,3, (B) 1,0, (C) 4,5, (D) 10 Ом-см після процесу анодування (20 mA/cm^2 , 10 хв.)

Одночасно з утворенням пор продовжується наростання вторинного

кремнію на всій поверхні *por-Si*, у тому числі на стінках пор. Його високий питомий опір у тонких стінках пор забезпечує підвищену стійкість стінок пор до розчинення і сприяє росту великих пор всередину підкладки. Осадження вторинного кремнію на стінках пор також відбувається у вигляді окремих розрізаних агрегатів, що дозволяє утворюватися дрібним бічним відгалуженням пор. Таким чином, відповідно до наших уявлень, у *por-Si* утворюються дві системи пор: великі "магістральні" пори мікрометрової ширини, що йдуть всередину підкладки на десятки мікрометрів та добре видимі в оптичні мікроскопи, і значно коротші "нанопори", що відгалужуються від великих пор. Непрямим підтвердженням можливості утворення вторинних кремнієвих агрегатів із кристалічною структурою (нанокристалітів) є отримання люмінесцентних у видимій області спектра пористих шарів на підкладках з аморфного кремнію.

Гетеруючі і пасивувальні властивості.

Пористі шари в кремнії, створювані методом хімічного або електрохімічного травлення, є ефективним гетером для атомів важких металів на пластинах монокристалічного матеріалу. Надзвичайно розвинута внутрішня площа поверхні пористого кремнію (порядку сотень $\text{м}^2/\text{см}^3$), а також велика концентрація обірваних зв'язків сприяє нагромадженню на поверхні домішкових атомів і їхньої хемосорбції з енергією активації вивільнення близько 2 еВ. Під час відпалу завдяки збільшеній рухливості поверхневих атомів кремнію відбувається їхня міграція в напрямку від вершин до впадин. При цьому порівняно великий потік атомів кремнію у напрямку до пор на кремнієвій поверхні може викликати проникнення частини в об'єм кремнію і міграцію всередину пластини за рахунок градієнту концентрації. Цей процес прискорюється при підвищенні температури і протікає більш інтенсивно, коли рух атомів по поверхні обмежений. Це відбувається, наприклад, коли поверхня покрита будь-якою фізично адсорбованою плівкою, наприклад, плівкою металу. Таким чином, проникнення нерівноважних атомів кремнію в міжвузловому положенні всередину кремнієвої пластини може сприяти ефективному протіканню процесів вивільнення металевої домішки.

Водень може проникати в Si на досить велику глибину при кімнатній і навіть більш низькій температурі, при цьому він ефективно взаємодіє з дефектами кристалічних ґраток. У *p-Si* найефективнішими пастками є дрібні акцепторні домішки, радіус захоплення водню на які настільки великий (~ 4 нм), що вони утворюють нейтральні пари водень - дрібний акцептор.

Електрофізичні й оптичні властивості пористого і нанопористого кремнію.

На основі розходжень у структурі пористого кремнію й у процесах

формування в ньому областей, збіднених носіями струму, проведена класифікація електричних властивостей пористого матеріалу. Показано, що пористий кремній може бути умовно класифікований на кілька груп, кожна з яких має свій набір відмітних властивостей. А різноманіття електричних властивостей пористого кремнію і його контактів з металевим електродом і кремнієвою підкладкою приводять до широкого набору характеристик багатощарових структур з пористими шарами.

В даний час достатньо переконливо доведено, що в процесі формування пор навколо кожної пори можуть виникати збіднені носіями заряду області. Причинами цього зазвичай розглядаються: захоплення носіїв заряду пастками на поверхні пор, відхід домішкових атомів в електроліт або на стінки пор і пасивація домішкових атомів воднем. Збіднення носіями заряду в розглянутих областях може бути значним, аж до переходу в стан з власною провідністю. Збіднені області можуть досить глибоко поширюватися всередину кремнієвої матриці внаслідок високих значень коефіцієнта дифузії водню.

Перенос носіїв заряду в *por-Si* у значній мірі залежить від величини пористості, діаметру пор, розмірів збіднених областей, від ефективності процесів захоплення носіїв заряду на пастки та інше.

При розмірах кристалітів менш 15-20 нм починають виникати квантово-розмірні ефекти, що приводять до квантування енергетичного спектра носіїв заряду, збільшенню ширини забороненої зони до $1,7 \div 3,4$ еВ і до зменшення діелектричної проникності.

Вплив технології отримання на властивості пористого і нанопористого кремнію настільки значний, що приводить до широкої гами модифікацій цього матеріалу.

На межі поділу пористий кремній – монокристалічний кремній виникає гетероперехід. Зміна ширини забороненої зони відбувається завдяки наявності квантово-розмірного ефекту. Цей ефект призводить до збільшення ширини забороненої зони, що підтверджується наявністю фотолюмінесценції пористого кремнію.

Шари пористого кремнію, отримані як методом електрохімічного травлення, так і хімічного травлення, проявляли фотолюмінесцентні властивості, характерні для ПК, – широку смугу у видимій області діапазону з інтенсивністю, достатньою для спостереження ФЛ неозброєним оком. Усі зразки хімічного пористого кремнію мали яскраве світіння з максимумом в області ~ 640 нм, а для електрохімічного пористого кремнію – більш яскраве світіння з максимумом в області ~ 700 нм.

Для плівок НПК, що відрізняються розміром нанокристалів, максимум фотолюмінесценції відповідає довжині хвилі 650 нм (рис. 2). Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції, що обумовлена структурними змінами кремнію і квантово-розмірними явищами, отримана для зразків с товщиною нанопористого кремнію $15 \div 20$ нм.

Керованість фотолюмінесцентних властивостей нанопористого кремнію

дозволяє створювати фотоелектричні гетероструктури для ефективного перетворення енергії сонячної радіації в усьому спектрі.

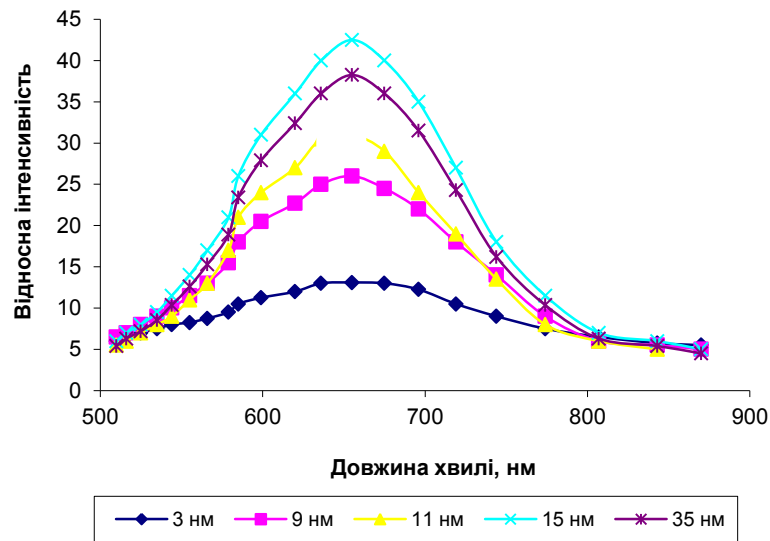


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції плівок нанопористого кремнію, отриманого хімічним методом, з різною розмірністю нанокристалів.

Підвищення тривалості травлення приводить одночасно до збільшення товщини пористого шару і росту інтенсивності ФЛ без зміщення положення максимуму смуги. Можна було б припустити, що причиною росту інтенсивності ФЛ є як збільшення кількості нанокристалів кремнію визначеного розміру (тому що не зміщується смуга ФЛ), так і збільшення центрів рекомбінації, що пов'язані з утворенням окису на поверхні кристалів. Зменшення інтенсивності ФЛ також пов'язано зі зміною хімічного складу пористого шару.

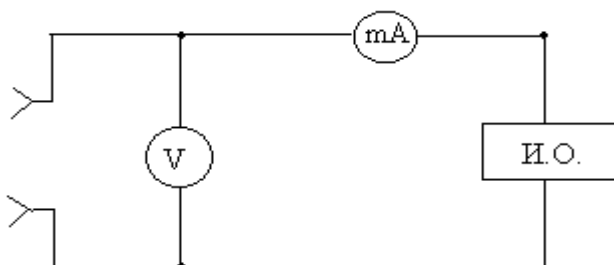
З ростом часу травлення збільшується опір пористого шару. Як показують результати ВІМС досліджень, при довшому травленні спостерігається збільшення кисневмісних сполук, що свідчить про переважне окиснення поверхні пористого шару. Зміни інтенсивності ФЛ у залежності від режимів травлення можуть бути пояснені на основі структурних змін, що виникають у процесі формування nc-Si при зміні часу формування нанокристалічного шару. У результаті хімічного травлення на поверхні мікрорельєфу формується нанорельєф. А при збільшенні часу травлення до 5 хв. відмінностей у структурі поверхні не спостерігається лише зростає товщина нанопористого шару від 3 до 35 нм.

Зміна ступеня розведення розчину, так і часу травлення призводить до формування різної структури нанопористого кремнію, що відображається на його фотоелектричних характеристиках.

Технологічний маршрут виготовлення структур на основі наноструктурованого кремнію.

1. Хімічна обробка пластин монокристалічного кремнію від органічних забруднень та важких металів (розчини Каро, травники SP 1, SP 2).
2. Вирощування тонких плівок наноструктурованого кремнію на поверхні монокристалічного кремнію методом хімічного травлення з використанням двох типів травників.
3. Виготовлення омичних контактів до плівок наноструктурованого кремнію шляхом нанесення срібної пасти при кімнатній температурі.

Схема вимірювання



Прилади та обладнання

1. Стабілізоване джерело живлення Б5-47.
2. Цифровий вольтамперметр В7-35.
3. Джерело опромінення – вольфрамова лампа (джерело А).
4. Джерело ультрафіолетового випромінювання – лампа «Спектр 5-А4/М»
5. Витяжна шафа ЗШ-НЖ.
6. Лінія хімії «Лада».
7. Установка вакуумного напилення УВН – 74 П.
8. Установка скрайбування «Алмаз».
8. Паяльна станція Digital 2000А.

Порядок виконання роботи

1. Провести технологічні процеси згідно пунктів 1÷3 (склад та режими травлення задаються викладачем).
2. Провести дослідження фотолюмінесцентних властивостей плівок наноструктурованого кремнію при опроміненні ультрафіолетовим опроміненням (довжина хвилі в максимумі 350 нм).
3. Провести дослідження провідності та фотопровідності на виготовлених фоторезисторах.

4. Зібрати схему вимірювання характеристик фоторезистора.
5. Підключити фоторезистор до зажимів схеми.
6. Зняти залежність струму від прикладеної напруги в діапазоні $1 \div 10$ В з кроком 1В в темновому режимі.
7. Повторити п. 4-6 для п'яти значень освітлення (задаються викладачем).
8. Повторити п.4-6 при освітленні ультрафіолетом.

Обробка результатів

1. Побудувати вольт-амперні характеристики фоторезисторів.
2. Побудувати залежність фотоструму (різниця між струмами в світловому та темновому режимах) від рівня освітленості (люкс-амперна характеристика) при напрузі 5 В для зразків з різними технологічними параметрами.
3. Розрахувати коефіцієнт fotocутливості як відношення зміни фотоструму до зміни світлового потоку для всіх зразків.
4. Написати висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Які відомі методи отримання плівок наноструктурованого кремнію?
2. Назвіть функціональні властивості наноструктурованого кремнію.
3. Які хімічні процеси відбуваються під час вирощування наноструктурованого кремнію?
4. Чому інтенсивність фотолюмінесценції шару нанопористого кремнію залежить від режимів травлення?
5. Поясніть причину чутливості шару нанопористого кремнію в ультрафіолетовому діапазоні.
6. У чому полягають гетеруючі властивості НПК?
7. Як змінюється провідність шару НПК від режимів травлення і чому?
8. Чи можуть шари нанопористого кремнію застосовуватися для оптичних ЗП?

Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
5. Висновки.

Рекомендована література

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. - М.: Техносфера. - 2005. - 334 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение. – 2007. – 493 с.
3. Ермаков О. Прикладная оптоэлектроника - М.: Техносфера. - 2005. - 414 с.
4. Розеншер Э. Оптоэлектроника. - М.: Техносфера. – 2005. – 296 с.
5. Воробьев Л.Е., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А. Оптические свойства наноструктур, под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. – С-П, Наука.-2001.- 299с.
6. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика наноразмерных систем, под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. - С-П, Наука.-2001.- 312 с

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

«Термічне окислення кремнію»

Мета роботи: отримати якісний захисний шар на основі двооксиду кремнію.

Обладнання та матеріали: піч дифузійна СДО 125/3-15; мікроскоп МБС-9; мікроінтерферометр МІІ-4; прилад «куля-шліф»; шафа витяжна ЗШ-НЖ; прилад вимірювання поверхневого опору ІУС-3; кремній електронного типу провідності; паста алмазна АМС; ацетон ОСЧ; розчин плавикової кислоти; нітрид бору; касета кварцова; носій кварцовий; підставка кварцова; пінцети, напальчники, бязеві тампони.

Зазвичай окислення проводять у дифузійній печі СДО-125/3 або автоматизованих дифузійних системах АДС-3-100, АДС-6-100, які мають відповідно 3 та 6 камер. Реакційна камера складається з кварцової труби, яка проходить через муфель печі з резистивними нагрівачами. Для виготовлення труби використовують кварц спеціального очищення (двічі переплавлений у вакуумі) для уникнення потрапляння домішок із оснастки в приповерхневий шар пластин. Температура в робочій зоні реактора підтримується в межах від 700 до 1250 °С з точністю до 0,5 °С автоматичними системами регулювання.

Пластини розташовані вертикально в пазах спеціального човника, виготовленого із кварцу або високоякісного кремнію. Відстань (крок) між пластинами 2÷4 мм. Касету поміщають у робочу зону автозавантажувачем. Газову суміш подають із газової магістралі, а пару води - із камери випаровування. Витрату та концентрацію парогазової суміші регулюють сенсорами витрати газів та дозаторами.

Короткі теоретичні відомості

У технології виготовлення ІМС використовують діелектричні плівки оксиду, нітриду та карбїду кремнію, домішково-силікатних стекл (ФСС, БСС та ін.), а також полікристалічного кремнію. Такі плівки виконують функцію маскування, ізолювальних або пасивуючих шарів та можуть бути конструктивними елементами ІМС.

Основне призначення плівок товщиною більше 0,2 мкм – створення маски, потрібної для локальної обробки поверхні напівпровідникових пластин (дифузії, іонного легування, травлення), щоб уникнути дифузії основних легувальних домішок (бору, фосфору, арсену) на частину пластини. Під час тривалої дифузії або основної іонної імплантації такої товщини плівки недостатньо.

Вищі маскувальні властивості мають плівки завтовшки 0,6 мкм. Вони перешкоджають дифузії в пластину не тільки завдяки згаданим домішкам, а ще й індію, галію, алюмінію та ін. Нітрид кремнію використовують також для створення маски при травленні поверхні кремнію та плівок, а також як захисний шар для захисту ІМС від механічних пошкоджень та впливу навко-

лишнього середовища.

Шари – конструктивні елементи ІМС – використовують як підзатворний діелектрик у МДН транзисторах. Залежно від призначення до діелектричних та полікремнієвих шарів ставлять різні вимоги. Так, маскувальні плівки не мають бути пористими, оскільки вони є бар'єром для дифундуючих легувальних домішок, а також гальмувати іони під час іонного легування. Маскувальні плівки мають забезпечити отримання мінімального клина травлення (вертикальної стінки протравлених вікон) при локальному травленні.

Ізолювальні плівки повинні мати високі діелектричні властивості і не мати пор, щоб уникнути замикання металізованих шарів. Пасивувальні шари мають бути стійкими до вологих та агресивних середовищ і стабільними в часі.

Підзатворний діелектрик повинен мати мінімальний позитивний заряд, високі захисні та діелектричні властивості.

Методи формування діелектричних плівок можуть ґрунтуватись на формуванні плівок за рахунок матеріалу пластини (термічне, іонно-плазмове окислення кремнію тощо) або осадженні матеріалу плівки із зовнішнього середовища (піроліз, плазмово-хімічне осадження і т.д.). Інші методи дозволяють формувати плівки SiO_2 не тільки на кремнії, але й на інших напівпровідникових матеріалах (Ge, GaAs), які не мають власних якісних маскувальних оксидів, а також осаджувати інші матеріали (нітрид кремнію, оксинітриди, домішково-силікатні стекла).

Існує широкий вибір методів і способів технології вирощування тонких плівок оксидів. Як правило крім кінетики окислення також контролюють швидкість травлення, густину, пористість, пружні напруги, значення пробою напруженості електричного поля.

Для досягнення однорідності властивостей та відновлюваності параметрів оксидних плівок їх ріст має відбуватися повільно. Із цією метою використовують різні методи отримання оксидних плівок, які містять окислення в сухому кисні з чи без додавання HCl , комплексне окислення при різних температурах та складу окислювальної атмосфери, окислення в вологому кисні, за умови зниженого тиску, а також підвищеного тиску та низької температури.

Вибір методу окислення визначається потрібною товщиною та властивостями оксиду, що формується.

Двооксид кремнію. Метод осадження SiO_2 залежить від конкретного призначення плівки. Оксиди, використані як ізолятори між провідними шарами, після осадження ущільнюються внаслідок термічної обробки та зазнають плазмово-хімічного травлення для відкриття вікон. У процесі оплавлення фосфоросилікатного скла леговані фосфором плівки двооксиду кремнію нагріваються до температури $1000\div 1100$ °С. При цьому оксид стає м'яким та починає текти. Завдяки цьому забезпечується згладжування поверхні, що поліпшує суцільність покриття сходинок рельєфу за наступної металізації. Фосфоросилікатні стекла використовують для пасивації, вони осаджуються

при температурі менше 500 °С, після чого в них відкривають вікна для розведення контактів.

При термічному окисненні плівки SiO₂ формуються завдяки хімічній взаємодії частинок окислювача з атомами кремнію. Ріст плівок відбувається в приповерхневому шарі кремнієвої пластини, завдяки чому приблизно 40 % товщини оксидної плівки формується за рахунок матеріалу кремнієвої пластини. Через значну спорідненість кремнію до кисню вже навіть при кімнатній температурі товщина покриття оксидної плівки може бути 50÷100Å. Для отримання її необхідної товщини необхідна термічна стимуляція окислення.

Оксидну плівку на поверхні кремнію переважно вирощують методом відчиненої труби. Старанно очищений азот пропускають через деіонізовану воду. Далі зволожений водяною парою азот потрапляє в трубу, де в високотемпературній зоні печі (1100 ÷1300°С) знаходяться пластини кремнію. Для створення досконалої плівки пластини полірують механічно або хімічно. Іноді пластини кремнію окислюють у чистому кисні або в спеціальному атмосферному повітрі.

Кінетика росту плівки оксиду кремнію за різних вимог характеризується виразом

$$h^m = k \cdot t, \quad (1)$$

де h – товщина плівки, t – час, k - константа, яка пов'язана з тиском та температурою.

Якщо окислення ведеться в чистому кисні або водяній парі, при тисках, які відрізняються від атмосферного не більш ніж на порядок, тоді $m=2$.

При окисненні в водяній парі:

$$h^2 = 2,5 \cdot 10^{15} \cdot P^{1,6} \cdot \exp(-1,7) \quad (2)$$

При окисненні в чистому кисні:

$$h^2 = 8,4 \cdot 10^{10} \cdot P^{0,8} \cdot \exp(-1,7) \quad (3)$$

Якщо тиск P виразити в атмосферах, час t в хвилинах, то товщина плівки буде в ангстремах.

Як видно з формули, коефіцієнти окислювальних агентів при використанні водяної пари на декілька порядків більші, ніж у випадку з чистим киснем, та по-різному залежать від тиску.

Оскільки в процесі окислення у водяній парі отримують великі коефіцієнти дифузії окислювальних агентів, унаслідок досягнення високих температур та тиску дифузія перестає бути обмежувальним фактором швидкості росту оксидної плівки. На практиці широко використовують комбінований спосіб термічного окислення, який базується на одночасному використанні чистого кисню та водяної пари.

Оксид, вирощений в атмосфері чистого осушеного кисню, має досконалішу структуру, тому часто окислення проводять у три стадії: в осушеному кисні, у зволоженому (для збільшення швидкості процесу нарощування достатньо товстої плівки) та знову в осушеному. Однак гранична товщина термічно вирощеної плівки не перевищує 1,5 мкм, товстіші плівки

мають тріщини. Практично вирощують плівки SiO_2 завтовшки $0,2 \div 1,2$ мкм.

Щоб отримати високу швидкість вирощування оксидної плівки, використовують водяну пару під тиском. Після травлення та промивання кристали з електронно-діркового переходом обробляють протягом 15 хв в азотній кислоті при температурі 100°C та висушують на повітрі. Потім кристал оксидується при температурі 650°C та тиску водяної пари близько 50 атм за 2 год. У результаті формується SiO_2 завтовшки 0,3 мкм.

Вирощувати оксидну плівку в середовищі водяної пари можна при температурі 1200°C при атмосферному тиску за 5 год. Після оксидування водяну пару заміщують інертним газом, який пропускають протягом години за тієї самої температури.

Термічне окислення застосовують також для отримання досконалішої поверхні кремнію. Для цього сформований оксид розчиняють у плавиковій кислоті.

Література: [4, 5].

Порядок виконання роботи

1. Підготувати дифузійну піч.
2. Виміряти температуру робочої зони.
3. Протерти спиртом завантажувальний скафандр, човник, підставку, гачок, пінцет, касету.
4. Завантажити пластини в касету.
5. Завантажити касету в робочу зону печі.
6. Продути трубу азотом, виставити витрату азоту за ротаметром - 60 л/год.
7. Увімкнути програматор із заданим режимом процесу.
8. Покласти пінцетом кремнієві пластини в човник.
9. Встановити касету з пластинами на носій.
10. Перевірити термopарою температуру в робочій зоні.
11. Встановити касету на конвеєрній лінії печі.
12. Продути трубу киснем зі встановленою витратою 60 л/год.
13. Завантажити носій з пластинами в робочу зону при температурі $1000 \pm 2^\circ\text{C}$.
14. Витримати пластини протягом 2 год.
15. Продути трубу азотом, виставити витрату азоту за ротаметром - 60 л/год.
16. Вивантажити носій із печі на підставку, перекласти пластини в міжопераційну тару.
17. Передати пластини в тарі на наступну операцію.
18. Визначити товщину отриманого шару оксиду за порядком інтерференції та кольором оксиду (табл.1).
19. Оформити отримані результати.

Таблиця 1. Визначення товщини оксиду

Порядок інтерференції	Колір оксиду	Товщина оксиду, мкм
1	2	3
I	Креманий	0,05
	Коричневий	0,07
	Темно-фіолетовий	0,10
	Голубий	0,12
	Світло-голубий	0,15
	Металевий	0,17
	Світло-золотистий	0,20
	Золотистий	0,22
	Оранжевий	0,25
II	Червоно-фіолетовий	0,27
	Фіолетово-голубий	0,30
	Голубий	0,31
	Зелено-голубий	0,32
	Світло-зелений	0,34
	Зелений	0,35
	Жовтувато-зелений	0,36
	Зеленувато-жовтий	0,37
	Жовтий	0,39
	Світло-оранжевий	0,41
	Світло-рожевий	0,42
	Фіолетово-червоний	0,44
III	Червоно-фіолетовий	0,46
	Фіолетовий	0,47
	Голубувато-фіолетовий	0,48
	Голубий	0,49
	Голубувато-зелений	0,50
	Зелений	0,52
	Жовтувато-зелений	0,54
	Зеленувато-жовтий	0,56
	Жовтий	0,57
	Світло-оранжевий	0,59
	Світло-рожевий	0,60
IV	Фіолетово-червоний	0,63
	Голубуватий	0,68
	Голубувато-зелений	0,72
V	Жовтувато-червоно-фіолетовий	0,85

	Фіолетовий	0,86
	Голубувато-фіолетовий	0,87
	Голубий	0,89
	Голубувато-зелений	0,92
	Жовтувато-зелений	0,95
	Жовтий	0,97
	Оранжевий	0,99
	Світло-рожевий	1,00
	Фіолетово-червоний	1,02
VI	Червоно-фіолетовий	1,05
	Фіолетовий	1,06
	Голубувато-фіолетовий	1,07
	Зелений	1,10
	Жовто-зелений	1,11
	Зелений	1,12
	Фіолетовий	1,18
VII	Червоно-фіолетовий	1,19
	Фіолетово-червоний	1,21
	Світло-рожевий	1,24
	Оранжевий	1,25
	Жовтуватий	1,28
	Голубувато-зелений	1,32
VIII	Оранжевий	1,40
	Фіолетовий	1,45
	Голубувато-фіолетовий	1,46
	Голубий	1,50
	Жовто-зелений	1,54

Контрольні запитання

1. Для чого застосовуються діелектричні плівки під час процесів формування конструктивних елементів інтегральних мікросхем?
2. Способи формування плівок SiO₂.
3. Хімічні властивості плівок SiO₂.
4. На чому базується комбінований метод термічного окислення?
5. Яким чином регулюється швидкість формування оксидної плівки?
6. Яка роль азоту при формуванні плівки SiO₂?
7. Яка роль водню при формуванні плівки SiO₂?
8. Методи контролю товщини плівки SiO₂.

Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
5. Висновки.

Рекомендована література

1. Курносав А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высшая школа, 1979. - 367 с.
2. Технология СБИС / Под ред. Зи С. - М: Мир, 1986.- т.1.– 402 с

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

«Нанесення металевих плівок на напівпровідникові пластини методом вакуумного термічного випаровування»

Мета роботи: ознайомитися з методом отримання тонких металевих плівок на поверхні напівпровідникових пластин випаровуванням речовини та конденсацією її з парової фази у вакуумі, визначити основні характеристики процесу випаровування та конденсації, а також ознайомитися з методикою визначення електрофізичних характеристик, виміряти товщину нанесеної металевої плівки за допомогою інтерферометра.

Короткі теоретичні відомості

Термовакuumний метод (випаровування та конденсація речовини у високому вакуумі) був і є одним з найпоширенішим способом отримання тонких плівок, які використовуються при виробництві інтегральних схем. Цьому поширенню сприяли:

- низька вартість та простота реалізації процесу;
- універсальність, яка дозволяє в одній вакуумній установці отримувати плівки різних матеріалів;
- стерильність процесу – за наявності високого вакууму отримувати плівки практично без забруднень;
- можливість не тільки осаджувати плівки на пластину, але й отримувати потрібну конфігурацію у разі використання механічних масок;
- висока швидкість випаровування речовини та можливість регулювання її в широких межах за рахунок зміни підведеної до випаровувача потужності;
- можливість проводити процес у високому вакуумі в окислювальному або відновлювальному середовищі розріджених газів;
- висока продуктивність у разі групового завантаження та обробки пластин.

Властивості плівок при рості залежать від структури пластини, стану поверхні, температури, властивостей осаджуваної речовини, ступеня вакууму у камері та інших факторів.

Залежно від конкретних умов осадження тонкі плівки можуть мати такі основні структури: острівкову, зернисту, аморфну, полі та монокристалічну.

Основні визначення

Вакуум – стан замкнутого об'єму, де тиск повітря менше за атмосферний.

Умовно, розрізняють три ступені вакууму. Низький – це коли довжина вільного пробігу молекул залишкового газу у відкачуваному об'ємі менша за більший з геометричних розмірів об'єму, середній – довжина вільного пробігу молекул залишкового газу у відкачуваному об'ємі дорівнює більшому з геометричних розмірів об'єму, а високий вакуум – довжина вільного пробігу молекул залишкового газу у відкачуваному об'ємі більше геометричних розмірів об'єму. Основними одиницями вимірювання тиску у вакуумній камері є – Торрічелі (Торр) та Паскаль (Па). 760 мм ртутного стовпчика (760 Торр) дорівнює тиску природного повітря у 1 атмосферу, а 1 Торр дорівнює $1,33 \cdot 10^2$ Па.

Форвакуумний насос – це насос, який, наприклад, через впускний клапан рухає молекули повітря з вакуумної камери до випускного клапана за рахунок механічного обертання лопатей ротора у замкнутому об'ємі статора насоса. Прикладом такого насоса є побутовий пилосмок. Переважна більшість таких насосів забезпечують низький вакуум.

Високовакуумний насос. У цій роботі використовується пароструминний дифузійний насос, який не може працювати без форвакуумного насоса, під'єднаного послідовно з ним. Вакуумна камера повинна бути попередньо відкачана форвакуумним насосом, тому що високовакуумний насос не може працювати в середовищі атмосферного повітря.

Принцип відкачування молекул залишкового газу з вакуумної камери пароструминним насосом полягає у переносі молекул залишкового газу на вході насоса до випускного патрубку за рахунок їх дифузії у потоку парів спеціальної рідини, яка розпиляється у корпусі насоса з кільцевого сопла у напрямку випускного патрубку.

Прикладом високовакуумного насосу – є машина для миття тротуарів, яка розганяє сміття струменем води. Сучасні дифузійні насоси забезпечують вакуум не більше як 10^{-7} Торр (або мм ртутного стовпчика).

Обладнання та матеріали: вакуумна установка УВН73-П2; інтерферометр МІІ-4; вимірювач поверхневого опору плівок ІУС-3; мідь вакуумної плавки в гранулах або нікель анодний; титан іодідний або хром електролітичний; пластини кремнію; спирт етиловий ректифікований, бензин «Калоша», серветка бязева вибілена безворсова, транспортна касета, пінцет, гумові рукавички, халат медичний.

Вакуумна установка УВН73-П2 призначена для нанесення плівок на підкладки у вакуумній камері методом випаровування речовини з тигля (який нагрівається електронним променем), для лабораторних та наукових досліджень.

Вона складається зі стійки, на якій розміщені: вакуумна камера (ВК) з двома рухомими кришками на консолі, кутовий перехід (КП) з пневмоприводом високовакуумного затвору (ВВЗ) та фланця з перетворювачем іонізаційним манометричним (ПІ), блоку керування вакуумною системою (БКВС), форвакуумного (ФН) та високовакуумного дифузійного (ДН) насосів з

форвакуумними термопарними манометричними перетворювачами (ТП1,2), системи водяного охолодження елементів обладнання, вакуумних клапанів та стійки живлення і керування (СЖК) технологічним процесом.

На передній кришці ВК розміщені: карусель з елементами кріплення підкладок на 30 позицій та платиновим сенсором температури підкладок (з середини ВК), вакуумний електромеханічний привід обертання каруселі під час проведення циклу осадження плівок на підкладки (зовні ВК) та оглядове скло для візуального контролю технологічного процесу оператором.

На задній кришці ВК розміщені: зовнішній фланець з трьома електронно-променевими гарматами (ЕПГ) та тримачів тиглів, консолі з галогенними лампами для нагріву каруселі з підкладками, рухома заслінка для тиглів, вакуумні електричні вводи для живлення елементів ЕПГ (із середини ВК) та вакуумний електромеханічний привід для обертання каруселі (зовні ВК).

В СЖК розміщені: блок керування нагрівом каруселі (БКНК), блок керування заслінкою та обертанням каруселі (БКЗО), пропорційний регулятор температури (РТ) за сигналом сенсора температури каруселі, блок керування та живлення елементів ЕПГ, (БЕПГ) та силові тиристорні пристрої для живлення катодів ЕПГ (40 А), високовольтний випрямляч 5 кВ x 1 А та галогенних ламп 220В x 20А, накалильний та високовольтний трансформатори.

Мнемосхема вакуумної системи установки зображена на рис. 1

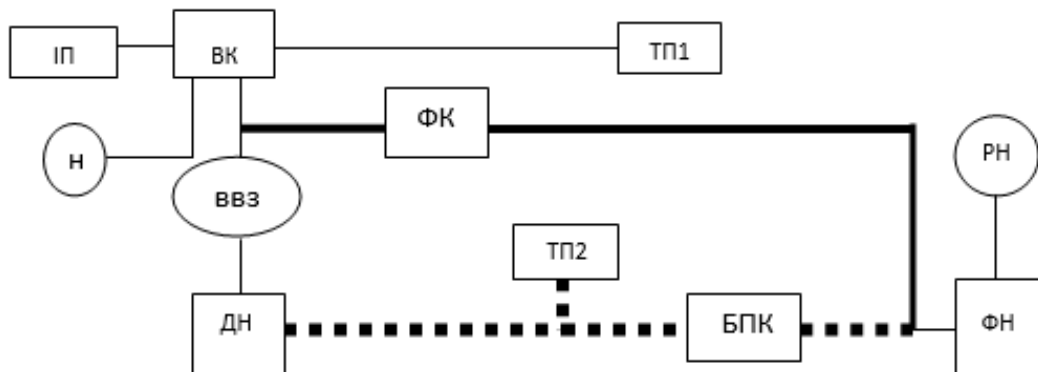


Рис. 1. Мнемосхема вакуумної системи установки

ВК – вакуумна камера; ДН – високовакуумний дифузійний насос; ФН – форвакуумний насос; БПК – байпасний (bypass) вакуумний клапан; ФК – форвакуумний клапан; ВВЗ – високовакуумний затвор; Н – натікач; РН – ручний натікач; ТП1, ТП2 – перетворювач манометричний термопарний ПМТ-2; ІП – перетворювач манометричний іонізаційний ПМИ – 2, лінії між блоками – це вакуумні магістралі з фланцевими з'єднаннями через гумові ущільнювачі. Лінією ■■■■ марковано форвакуумну магістраль відкачки ДН, а лінією — марковано форвакуумну магістраль відкачки ВК .

Для вимірювання ступеня розрідження у ВК під час нанесення плівок використовується вакуумметр ВИТ - 1М, який розташовано на полиці зверху КП установки. Прилад з'єднаний з ПІ кабелем.

Інтерферометр МІІ-4 - це оптичний прилад для вимірювання товщини плівок за рахунок явища інтерференції на межі поділу плівка – підкладка. Перед виконанням лабораторної роботи необхідно додатково ознайомитись з інструкцією про користування цим приладом.

Вимірювач поверхневого опору плівок ИУС-3 - це електронний прилад для вимірювання поверхневого опору плівок або інших струмопровідних зразків зондовим методом на постійному струмі. Перед виконанням лабораторної роботи необхідно додатково ознайомитись з інструкцією про користування цим приладом.

Заходи безпеки.

Будь-які дії, студентів з обладнанням під час виконання лабораторної роботи проводяться виключно під керівництвом та наглядом уповноваженого інженерно – технічного персоналу учбової лабораторії.

Категорично **ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ** студентам виконувати лабораторну роботу самостійно без нагляду досвідченого персоналу. Напруга, яка використовується при роботі установки **небезпечна для життя**. Тому потрібно дотримуватися правил з охорони праці під час роботи з високовольтним електричним обладнанням (напруга до 10000 В). **Забороняється** вмикати установку в мережу 380 В та працювати на установці без заземлення.

Заборонено працювати на установці, при несправних блокуваннях або їх замиканні.

Заборонено працювати на установці, якщо немає протоку води з магістралі через систему охолодження установки.

До роботи з установкою допускаються тільки ті особи, які вивчили порядок підготовки установки до експлуатації, засвоїли методику вимірювання на приладах та пройшли інструктаж з охорони праці з вакуумним високовольтним обладнанням.

1. Порядок підготовки обладнання для виконання лабораторної роботи

1.1 Увімкнути установку. Для цього натиснути кнопку «Сеть», розташовану на стійці вакуумної установки, зліва від лицьовій панелі БКВС. Увімкнути форвакуумний насос установки, натиснувши кнопку на панелі БКВС. Увімкнути БПК, натиснувши кнопку форвакуумної магістралі відкачки ДН, по мнемосхемі на панелі БКВС. Далі, увімкнути нагрівник ДН, натиснувши кнопку по мнемосхемі. Через 45 - 60 хвилин, у залежності від температури навколишнього середовища, ДН буде готовий до роботи.

За час виходу ДН на робочий режим, виконати наступні технологічні операції:

1.2 Зважити тиглі з міддю (нікелем) та хромом (титаном) на аналітичних вагах.

1.3 Встановити тиглі на їх місця у ЕПГ .

1.4 Одягнути гумові рукавички, протерти змоченою у спирті серветкою місця на каруселі, де буде встановлено зразки.

1.5 Закріпити кремнієві пластини на каруселі ВК за допомогою пружин.

1.6 Затінити частину однієї з пластин маскою для отримання переходу плівка – підкладка.

2. Порядок виконання роботи

2.1 Обережно закрити передню кришку ВК. Вакуумувати камеру до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., користуючись кнопками на лицьовій панелі БКВС. Для цього, відтиснути кнопку

форвакуумної магістралі відкачки ДН, відкач камеру, включивши ФК (натиснути кнопку форвакуумної магістралі відкачки ВК). Коли значення приладу індикації форвакууму у ВК (аналоговий прилад на на лицьовій панелі БКВС, у положенні перемикача шкали діапазону форвакуума «II», з правої сторони) досягне 18 поділок, відтиснути кнопку форвакуумної магістралі відкачки ВК. Увімкнути БПК (натиснувши кнопку форвакуумної магістралі відкачки ДН.)

Потім, відкрити ВВЗ, натиснувши кнопку . При цьому, стрілка приладу індикації форвакууму БКВС почне рухатись у крайнє ліве положення - показник нормальної роботи високовакуумного насоса ДН. Через 3 хв. увімкнути іонізаційний вакуумметр ВИТ-1М, перевівши тумблер «Сеть» у положення «Вкл». Контролювати вакуум у ВК цим приладом відповідно до інструкції з користування.

Після досягнення вакууму у камері вищезгаданого значення, виконати наступне:

2.2 Увімкнути обертання каруселі тумблером «Вращение» на лицьовій панелі БКЗО.

2.3 Увімкнути клапан подачі охолоджуючої води на консолі галогенних ламп та ЕПГ на лицьовій панелі БКВС. При цьому гасне відповідний індикатор червоного кольору на лицьовій панелі БКВС. Увімкнути нагрів каруселі тумблером «НАГРЕВ» на БКНК. Якщо індикатор не гасне, перевірити блокування та протік води через систему охолодження консолей галогенних ламп.

2.4 Нагріти пластини до температури 200°C , керуючись показаннями температури аналогового приладу на передній панелі РТ. Час нагріву для вказаної температури сягає близько 20 хв.

2.5 Пересвідчившись, що рукоятки регуляторів струму катоду та високої напруги ЕПГ знаходяться у крайньому лівому положенні, а на лицьовій панелі

блока світить індикатор «ГОТОВ», увімкнути БЕПГ тумблером «РЕЖИМ-ПРОГРЕВ-ОТКЛ» у положення «РЕЖИМ». Обережно повертаючи за годинниковою стрілкою рукоятки регуляторів, встановити значення струму катода та величину прискорювальної напруги ЕПГ відповідно до карти режимів ЕПГ. Якщо індикатор «ГОТОВ» не світиться, перевірити блокування та протік води через систему охолодження ЕПГ.

2.6 Після розігріву тигля на робочий режим, відповідно до карти технологічних режимів ЕПГ, відкрити заслінку та нанести хром (титан) на пластини. Час нанесення зазначено в карті технологічного процесу. Після закінчення нанесення плівки хрому (титану) вимкнути БЕПГ тумблером «РЕЖИМ-ПРОГРЕВ-ОТКЛ» у положення «ОТКЛ», закрити заслінку.

2.7 Перемістити роз'єм (маркований синім кольором) на задній кришці ВК на роз'єм ЕПГ з тиглем № 2 (мідь, нікель) і провести другий цикл нанесення плівок на пластини, відповідно до п. 2.5.

2.8 Після закінчення останнього циклу вимкнути ВИТ – 1М, вимкнути нагрів та обертання каруселі і дочекатись, коли її температура досягне температури 50 °С. Час охолодження для вказаної температури близько 40 хв.

2.9. Напустити в установку повітря, увімкнувши натікач Н.

2.10 Відкрити передню кришку ВК, одягнути рукавички, зняти пружинні кріплення пластин та обережно витягнути їх пінцетом і покласти у транспортну касету.

2.11 Виміряти поверхневий опір плівок на ИУС-3.

Послідовність вимірювання поверхневого опору така:

1. Покласти пластину (яка була в камері без маски) пінцетом на стіл для вимірювання.
2. Установити зондову голівку на поверхню пластини.
3. Виміряти поверхневий опір у 3-5 точках поверхні пластини відповідно до інструкції з експлуатації.

2.12. Виміряти товщину плівки металів.

Послідовність вимірювання товщини плівки така:

1. Покласти пластину (яка була в камері з маскою) пінцетом на стіл інтерферометра МІІ-4 вниз із нанесеною плівкою. Виміряти товщину плівки у відповідності до інструкції з експлуатації інтерферометра.
2. Результати вимірювань занести в журнал.

Обробка результатів

1. Визначити швидкість випаровування за втратою маси тигля.
2. Розрахувати теоретичне значення швидкості випаровування.
3. Розрахувати швидкість конденсації.
4. Обчислити похибку експерименту.

Контрольні запитання

1. Зобразити схему вакуумної системи установки для нанесення плівок металів.
2. Пояснити принцип дії механічних вакуумних насосів
3. Пояснити принцип дії вакуумного дифузійного насоса
4. Перерахувати та описати методи вакуумного нанесення металів.
5. Типи вакуумних систем, що використовуються в мікроелектронних технологіях.
6. Зобразити конструкції випарників.
7. Яким чином можна керувати швидкістю випаровування речовини і швидкістю росту плівки?
8. Як працює термопарний манометр?
9. Як працює іонізаційний манометр?
10. Методи контролю товщини плівок у процесі нанесення та готових зразків.
11. Основні типи структури плівки, вплив технологічних умов на формування певної структури плівки.
12. При яких технологічних умовах формується кристалічна структура плівки?
13. Назвати робочі температури підкладки та тиглів випаровувача.

Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
5. Висновки.

Рекомендована література

1. Курносів А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высшая школа, 1979. – 367 с.
2. Технология СБИС / Под ред. Зи С. – М: Мир, 1986. – т.1. – 402 с.