

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический факультет**

**Кафедра физической химии**

Методические указания к лабораторной работе  
по спецкурсу «Физическая химия кристаллов полупроводников»

**«Выявление микродефектов в монокристаллах Si  
методом дефект-контрастного травления»**

для студентов специальности  
1-31 05 01 Химия (по направлениям)

направление специальности:  
1-31 05 01-01 Химия (Научно-производственная деятельность)

утверждено на заседании  
кафедры физической химии  
01 ноября 2011  
Протокол № 4

зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Паныков В.В.

разработчики

\_\_\_\_\_ А. Е. Усенко

\_\_\_\_\_ А. В. Юхневич

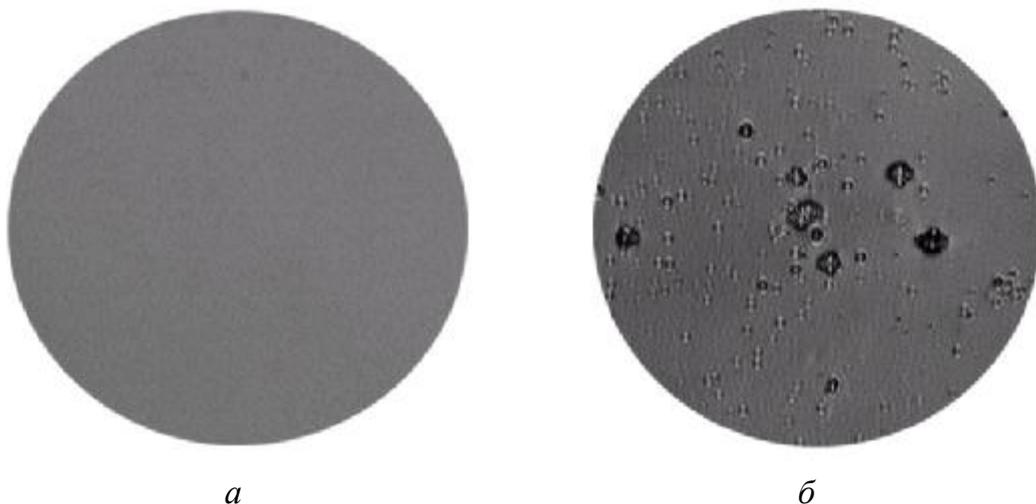
Минск-2011

## ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении современных миниатюрных полупроводниковых, в частности, кремниевых, приборов и устройств применяют не идеальный монокристалл, т. е. бездефектный, а реальный кристалл, в котором присутствуют разнообразные дефекты. Тип, распределение и количество дефектов определенным образом оказывают влияние на физические и химические свойства самого полупроводника, а также на рабочие характеристики прибора, изготовленного на основе такого кристалла. Следует отметить, что в современной технологии выращивания монокристаллов научились получать Si (бездислокационные монокристаллы) с очень низкой плотностью дислокаций, которые являются источником неоднородности электрофизических свойств полупроводника, с одной стороны, и эффективным стоком точечных дефектов, с другой стороны. Как следствие, в бездислокационных кристаллах преобладающим типом дефектов становятся *микродофекты* (далее по тексту *МД*), которые представляют собой различные ассоциаты (кластеры) точечных дефектов: вакансий, междоузельных атомов Si и атомов примесей. Такие дефекты, как правило, ухудшают рабочие характеристики микроприборов, так как они могут уменьшать время жизни, концентрацию и подвижность носителей заряда, влияют на тип проводимости (термоконверсия), оптические и люминесцентные свойства. Поэтому важно контролировать их количественное содержание и распределение как в процессе выращивания самих монокристаллов Si, так и на последующих этапах изготовления приборов на основе этих монокристаллов.

В настоящее время известны разнообразные физико-химические методы обнаружения и исследования объемных и поверхностных микродофектов. К ним относятся различные варианты оптической, электронной, рентгеновской микроскопии, спектроскопии, топографии и томографии. Среди этих методов выделяется металлографический метод выявления МД, который применяют в полупроводниковой технологии для экспрессной оценки дефектного состава как выращенных монокристаллов, так и отдельных приборных структур, изготовленных из этого кристалла. Металлографический метод характеризуется высокой чувствительностью, избирательностью, разрешающей способностью и кажущейся простотой реализации.

Суть металлографического метода обнаружения дефектов заключается в получении информации о дефектном составе кристалла путем визуального и микроскопического анализа особенностей рельефа его поверхности, растворенной в специальных избирательных травителях (или *дефект-контрастных* травителях, далее по тексту *ДК-травителях*). В результате такой обработки формируется ДК-рельеф, состоящий из холмиков и ямок – следов от МД, бывших в стравленном слое кристалла (см. рисунок 1). Проведение поэтапного ДК-травления исследуемого монокристалла в сочетании с анализом количества и формы следов МД, образующихся на каждом этапе растворения, позволяет оценить распределение дефектов в объеме и их объемную концентрацию. Эти данные необходимы в процессе совершенствования технологии выращивания монокристаллов Si и технологии изготовления кремниевых приборов.



**Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности Si (001) до (а) и после (б) ДК-травления**

Целью настоящих методических указаний является ознакомление в рамках лабораторного практикума по специальному курсу «Физическая химия кристаллов полупроводников» студентов, обучающихся по специальности 1-31 05 01 «Химия» по направлению «Научно-производственная деятельность», с металлографическим методом выявления микродефектов в полупроводниках на примере бездислокационных монокристаллов кремния – основного материала для производства современных полупроводниковых устройств и приборов микроэлектроники, микромеханики, интегральной и волоконной оптики, химической и медицинской аналитики.

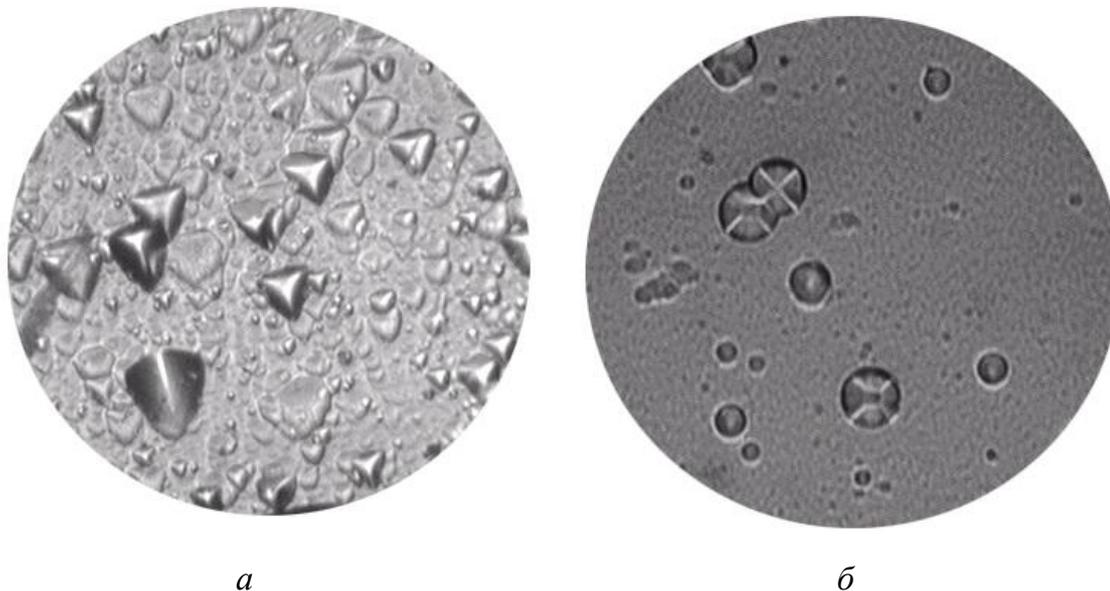
К главным задачам представленных методических указаний относятся:

- ознакомление с теоретическими основами выявления несовершенств структуры монокристаллов Si при дефект-контрастном (избирательном) травлении;
- формирование навыков подготовки поверхности Si к дефектовывявлению (удаление примесей органической и неорганической природы, удаление механически поврежденного слоя поверхности);
- освоение процедуры выявления микродефектов, которая включает в себя выбор и приготовление дефект-контрастных травителей, выбор режима травления, микрооптического контроля травленной поверхности (анализ формы и размера следов микродефектов), и интерпретации наблюдаемых зависимостей.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**«Визуализация» дефекта.** Методика выявления МД в объеме и на поверхности Si при помощи ДК-травления основана на различии в скоростях растворения областей монокристалла, содержащих дефекты, по сравнению с кристаллографически совершенными областями. В дефектной области кристалла скорость травления изменяется – замедляется или ускоряется. В результате ускоренного растворения на месте нахождения МД формируется след в виде ямки, при замедлении растворения – бугорок/холмик. Форма следа МД

определяется многими факторами. Основные из них: кристаллографическая ориентация исходной поверхности Si (см. рисунок 2), «архитектура» и природа самого МД, находившегося в стравленном слое, а также особенности взаимодействия атомов, которые входили в состав дефекта, с компонентами раствора [1–3].



*a* – следы МД в виде ямок и бугорков треугольной формы на поверхности Si (111);  
*б* – следы МД в виде бугорков тетрагональной и круглой форм на поверхности Si (001)

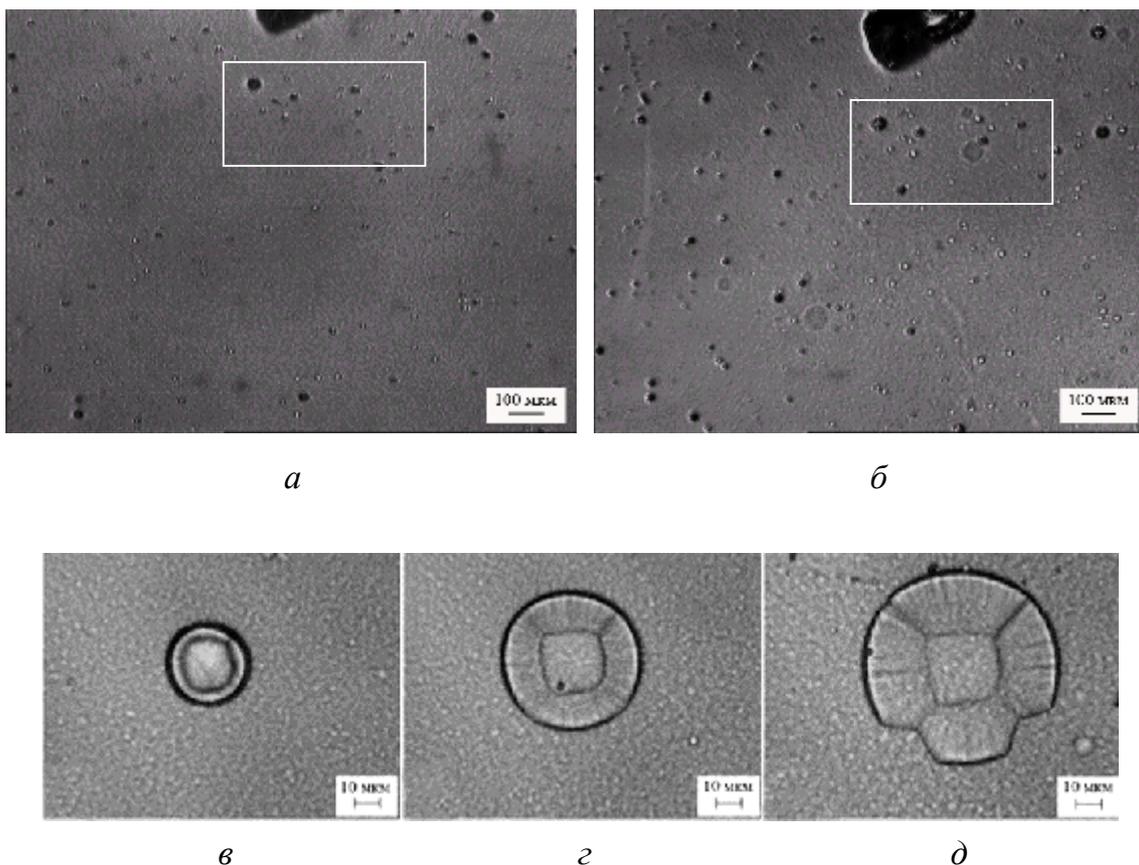
**Рисунок 2 – Пример формы следов МД при растворении Si (111) (*a*) и Si (001) (*б*) в травителе типа Сиртла (HF–CrO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O)**

Чувствительность и селективность данного метода определяется физико-химическими процессами, связанными с удалением атомов из кристаллографически неравноценных позиций и взаимодействием атомов, входящих в состав самого МД и компонентов травящего раствора. Разрешающая способность ДК-травления, так же, как и чувствительность, связана с *эффектом увеличения* и *эффектом памяти* формы следа МД. *Эффект памяти* – сохранение оптического контраста индивидуального следа МД при большой толщине стравленного слоя. *Эффект увеличения* – увеличение размера следа (проекция дефекта на поверхности) до десятков микрометров от исходного МД размером порядка нескольких нанометров.

Благодаря *эффекту памяти* на каждом последующем этапе растворения на поверхности одного и того же кристалла можно одновременно наблюдать следы МД, образовавшиеся на предыдущих этапах и в результате данного акта растворения. На рисунке 3 *a, б* показан пример увеличения числа следов МД на одном и том же участке поверхности Si (001) в результате травления образца на различную глубину в травителе типа Сиртла<sup>1</sup>. При этом следы дефектов, выявленные на глубине 23 мкм (см. прямоугольные области на рисунке), сохраняются при увеличении суммарной толщины стравленного слоя (43 мкм) и появляются новые следы МД. Следовательно, при оценке поверхностной плотности дефектов и их объемной концентрации (см. указания) необходимо

<sup>1</sup> Некоторые составы ДК-травителей называют именем «первооткрывателя»

учитывать проявление данного эффекта в зависимости от толщины стравленного слоя/времени травления.



*a, б* – травление Si (001) HF(48%):CrO<sub>3</sub>(насыщ)=1:1 (объемное отношение) на глубину 23 и 43 мкм в растворе;

*в, з, д* – травление Si (001) в растворе HF(48%):CrO<sub>3</sub>(насыщ)=1:4 (объемное отношение) на глубину 15, 30 и 45 мкм;

**Рисунок 3 – Примеры зависимости формы следов МД и их количества от толщины стравленного слоя при растворении Si (001) в травителях типа Сиртла (HF–CrO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O)**

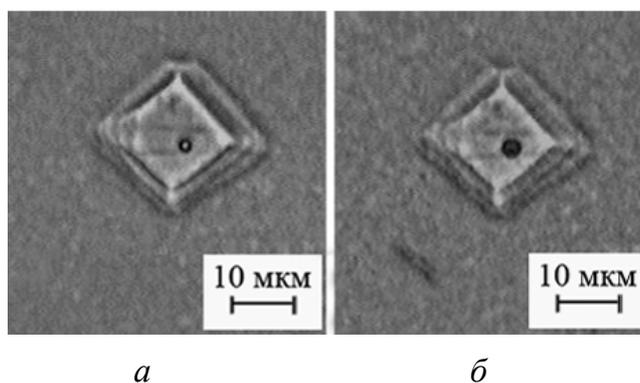
*Эффект увеличения* можно наблюдать при изучении изменения формы индивидуального следа МД в зависимости от времени травления/глубины стравленного слоя. Например, на рисунке 3 *в, з, д* показан выбранный участок поверхности монокристалла на различных этапах растворения. Из представленных данных можно увидеть, что при травлении монокристалла на различную глубину в травителе типа Сиртла происходит увеличение размера следа МД. На глубине 15 мкм диаметр следа МД равен  $18,3 \pm 0,3$  мкм, а на последнем этапе травления диаметр этого же следа достигает значения  $42,0 \pm 0,8$  мкм. *Эффект увеличения* следует учитывать при первичной идентификации/классификации, например, ростовых микродефектов в монокристаллах. Традиционная классификация ростовых МД в Si (*A, B, C* и т. д.- типы микродефектов) основывается на оценке размеров следов МД и характере их распределения в кристалле/пластине (таблица 1). При этом в существующих методиках обнаружения МД методом ДК-травления нет точных рекомендаций относительно времени растворения образца Si в данном травителе, а указывается

временной интервал: как правило, 5–30 мин. Следовательно, при использовании размера следа МД в качестве классификационного признака необходимо уточнять глубину, на которой впервые был выявлен (визуализирован) данный след, а также применяемый травитель (химическая природа окислителя, соотношение компонентов травящего раствора).

**Таблица 1 – Пример классификация ростовых микродефектов по характеру расположения, концентрации и диаметру ямок, формирующихся при травлении монокристаллов Si, выращенных методом бестигельной зонной плавки []**

Тип дефектов	Скорость выращивания кристалла, мм/мин	Место расположения дефекта	Концентрация, см <sup>-3</sup>	Диаметр ямки травления, мкм
А	< 4,0–4,5	Полосы роста	10 <sup>8</sup> –10 <sup>9</sup>	30–120
В	5,0	То же	10 <sup>9</sup> –10 <sup>10</sup>	3–18
С	6,0	Между зоной с В-кластерами и зоной без дефектов	10 <sup>10</sup> –10 <sup>11</sup>	0,3–3,0
Д	> 6,0	Хаотично, близко к центру	10 <sup>10</sup> –10 <sup>11</sup>	0,1–1,0

*Почему же так важны природа и состав используемого травителя в процедуре выявления и идентификации типа МД? В зависимости от природы окислителя (а точнее – от физико-химических особенностей процесса растворения при использовании данного окислителя) эффект увеличения может проявляться по-разному.*



*а* – глубина травления 23 мкм, *б* – глубина травления 52 мкм

**Рисунок 4 – Пример следов МД, формирующихся при травлении Si (001) в растворе HF–K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–H<sub>2</sub>O на различную глубину**

Из рисунка 4 можно увидеть, что при использовании в качестве окислителя бихромата калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (травитель типа Секко) формируются тетрагонально-симметричные следы. Однако не только их форма, но и характер изменения размера в зависимости от глубины/времени травления, рознятся в сравнении с тетрагонально-симметричными следами МД, формирующимися при растворении

Si в травителе типа Сиртла (см. рисунок 3 в, г, д). Например, диаметр (в рассматриваемом случае – диагональ, см. рисунок 4) отдельного тетрагонального следа МД, обнаруженного при использовании травителя  $\text{HF-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ , на глубине 23 мкм равен  $22,0 \pm 0,6$  мкм, а при глубине 40 мкм –  $21,5 \pm 0,8$  мкм. Т. е. в травителе  $\text{HF-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  для данной формы следа МД (типа МД) эффект увеличения выражен слабо.

*Вопросы для размышления:*

Почему при выявлении дефектов методом ДК-травления важно количественное соотношение компонентов при использовании растворов одной системы, например  $\text{HF-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  или  $\text{HF-CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ?

Изменится ли форма следов МД и их количество при растворении Si марок КДБ-12, КДБ-4,5, КЭФ-4,5 в ДК-травителе фиксированного состава? Ответ аргументируйте.

**Растворы травления.** Принято считать, что в основе любого травителя для Si должно содержаться 2 обязательных компонента: окислитель и растворитель оксида (комплексобразователь). Окислители: неорганические кислоты типа  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пероксиды  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , соли  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ . Растворители (комплексобразователи): кислота HF, гидроксиды KOH, NaOH, гидроксид триметиламмония и некоторые другие вещества. Вода в зависимости от условий может выступать в качестве окислителя и в качестве растворителя.

Кроме перечисленных компонентов в состав травителя вводят регуляторы скорости травления – замедлители или ускорители. Среди замедлителей широко применяют карбоновые кислоты (например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Механизм замедления сводится к понижению степени диссоциации сильных неорганических кислот. Ускорители работают как дополнительные активные окислители полупроводника, увеличивая суммарную скорость процесса. В качестве ускорителей используют тяжёлые галогены ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), их кислоты ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) или соли ( $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ). Роль дополнительного окислителя играет атомарный кислород, выделяющийся в результате взаимодействия с водой фторидов бора, образующихся в среде HF. Зачастую в состав травителя вводят модификаторы вязкости (глицерин/гликоль), ПАВ. В селективные травители для увеличения контрастов их действия вводят соединения металлов, которые отличаются высокими положительными значениями электрохимического потенциала (например,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) [4, 5].

Большая часть ДК-травителей относится к кислотным растворам, так как содержит HF, хотя в последнее время появляются работы, свидетельствующие о возможности выявления дефектов в щелочных растворах [6]. В качестве окислителя применяют соли металлов высоких степеней окисления – например,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , реже  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Травители на основе HF с содержанием таких окислителей, как правило, формируют следы дефектов более контрастные по сравнению с растворами, содержащими в качестве окислителя  $\text{HNO}_3$ . Кроме того, эти травители характеризуются умеренными скоростями растворения в сравнении с растворами, содержащими  $\text{HNO}_3$  (см. таблицу 2). Такие значения скоростей травления, с одной стороны, необходимы для экспрессной оценки дефектности на различных этапах выращивания монокристалла и изготовления приборов на его основе, и, с другой стороны, достаточны для точного контроля распределения дефектов по глубине. Составы растворов HF–окислитель– $\text{H}_2\text{O}$ , пригодные для выявления различных дефектов, в том числе, МД, устанавливались

эмпирическим путем. Наиболее известные составы ДК-травителей приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Составы и скорости травления некоторых ДК- травителей**

Травитель	Состав травителя*	Скорость травления, мкм/мин**	Примечания
Дэша	HF – 100 см <sup>3</sup> , HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> , CH <sub>3</sub> COOH - 120 см <sup>3</sup>	< 0,01	Пригоден для всех кристаллов, пригоден для выявления микродефектов
Граффа	HF – 10 см <sup>3</sup> , HNO <sub>3</sub> – 200 см <sup>3</sup> , CH <sub>3</sub> COOH – 40 см <sup>3</sup>	~1,85	То же
Сиртла	HF – 100 см <sup>3</sup> , CrO <sub>3</sub> – 50 г, H <sub>2</sub> O – 120 см <sup>3</sup>	~1	Пригоден для выявления дефектов на поверхностях (111) и (110) Si [2, 46]
Янга	HF – 100 см <sup>3</sup> , CrO <sub>3</sub> – 15 г, H <sub>2</sub> O – 100 см <sup>3</sup>	~1,5	Пригоден для выявления дефектов на поверхностях (100), (111) и (110) Si
Сео	12 М HF 0,15 М KBrO <sub>3</sub> (содержание в конечном растворе)	0,15–0,5	Пригоден для выявления дефектов на (111) и (100) Si
Секко	HF – 100 см <sup>3</sup> ; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,15M) –50 см <sup>3</sup>	~1,5	Травление равномерно в УЗ поле; углубления яйцеобразной формы, пригоден для всех ориентаций
Райта	HF – 60 см <sup>3</sup> , HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> , CrO <sub>3</sub> (5M) – 30 см <sup>3</sup> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O – 2 г, CH <sub>3</sub> COOH – 60 см <sup>3</sup> , H <sub>2</sub> O – 60 см <sup>3</sup>	~1	Пригоден для травления любых кристаллографических поверхностей; чёткий рисунок травления
Шиммелья	HF – 100 см <sup>3</sup> , CrO <sub>3</sub> (1M) – 30 см <sup>3</sup> ,	~2	Высокая скорость травления; потребность в УЗ перемешивании отсутствует; углубления яйцеобразной формы, любые ориентации
Сейлора	HF –60см <sup>3</sup> , HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> , Br <sub>2</sub> – 0,2 см <sup>3</sup> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2,3 г	~0,4	Для выявления дислокаций на поверхности (112) Si

Примечание \* – Концентрация HF составляет 48 масс.%, HNO<sub>3</sub> – 70 масс.%, CH<sub>3</sub>COOH – 90 масс.%, если не указано иное;

Примечание \*\* – Скорости травления относятся к поверхностям, указанным в оригинальных источниках.

Детальный механизм растворения Si в ДК-травителях неизвестен. В общем случае, в процессе растворения полупроводника принимают участие 2 типа носителей заряда: электроны и дырки. Роль окислителя сводится к генерированию дырок в процессе его восстановления, необходимых для разрыва связи Si–Si. В

результате окисления полупроводника происходит формирование труднорастворимого оксида  $\text{SiO}_x$ . Обычно эта стадия травления наиболее чувствительна к кристаллографической ориентации поверхности (плотности упаковки атомов, числу свободных связей). В качестве растворителя образовавшегося оксида применяют HF. На основании такого подхода (деление травления на две стадии – образование оксида и его растворение/комплексообразование), принято считать, что если скоростью лимитирующей стадией является окисление – то можно ожидать формирование ДК-рельефа или кристаллографического рельефа. В случае, когда комплексообразование ограничивает скорость травления, травитель проявляет полирующие свойства.

Травление монокристаллов Si – это гетерогенный процесс. Поэтому, как и в любом другом гетерогенном процессе, можно выделить основные стадии:

- 1) диффузия реагентов из объема травителя к поверхности полупроводника;
- 2) адсорбция реагентов;
- 3) образование активированного комплекса, химическая реакция;
- 4) десорбция продуктов реакции;
- 5) диффузия продуктов реакции в объем травителя.

Третью стадию иногда называют кинетической стадией процесса. Любая из этих стадий может ограничивать скорость растворения Si и определять особенности микро- и наноморфологии поверхности кристалла. Например, опытным путем установлено, что если растворение протекает в диффузионном режиме, то наблюдается формирование преимущественно гладких поверхностей. Если скоростью определяющим процессом является химическая реакция, то мы можем получить кристаллографический или дефект-контрастный рельеф (*Вспомните, каким еще образом можно установить природу скоростью лимитирующей стадии гетерогенной химической реакции?*) [4, 5]. Следует понимать, что лишь один процесс, например, химический акт, не может вносить основной вклад в общую скорость растворения. Существенная роль особенно при избирательного травления Si принадлежит адсорбционно–десорбционным процессам как исходных веществ, так и продуктов реакции (*Почему эти процессы так важны именно при избирательном травлении?*). Изменение соотношения между компонентами травящего раствора приводит к изменению режима травления – конкуренции различных стадий гетерогенного процесса. Однако достоверно неизвестно, как этот процесс происходит на атомном уровне на межфазной границе «поверхность– травитель». Знание этих особенностей позволило бы прояснить наблюдающиеся явления при ДК-травлении (*эффект памяти и эффект увеличения формы следа МД*) и управлять избирательностью травителей на атомном уровне. В настоящее время для прояснения механизма реакции растворения кремния на таком тонком уровне используют различные модели, базирующиеся на методах Монте-Карло и клеточного автомата [7, 8].

# ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** – ознакомиться с процессом выявления ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах Si методом ДК-травления.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ** – бездислокационные монокристаллы Si (001) марок КДБ, КЭФ, выращенных методом Чохральского, с различным удельным сопротивлением из диапазона 4–20 Ом·см.

Процедура выявления МД предлагаемым методом состоит из следующих этапов:

1) *подготовка образцов к ДК-травлению*

- разделение пластин на образцы размером  $5 \times 5 \text{ мм}^2$
- очистка исследуемой поверхности от примесей
- удаление механически нарушенного слоя методом химического полирования

2) *растворение образцов в выбранном ДК-травителе*

3) *микроскопическое исследование травленной поверхности (производится на микроинтерферометре МИИ-4)*

- определение толщины стравленного слоя на данном этапе растворения
- выбор участков поверхности для наблюдения за развитием формы следов МД на последующих этапах травления
- определение диаметра и высоты следов МД
- расчет концентрации МД

Этапы 2, 3 проводят минимум 3 раза

4) *анализ полученных данных*

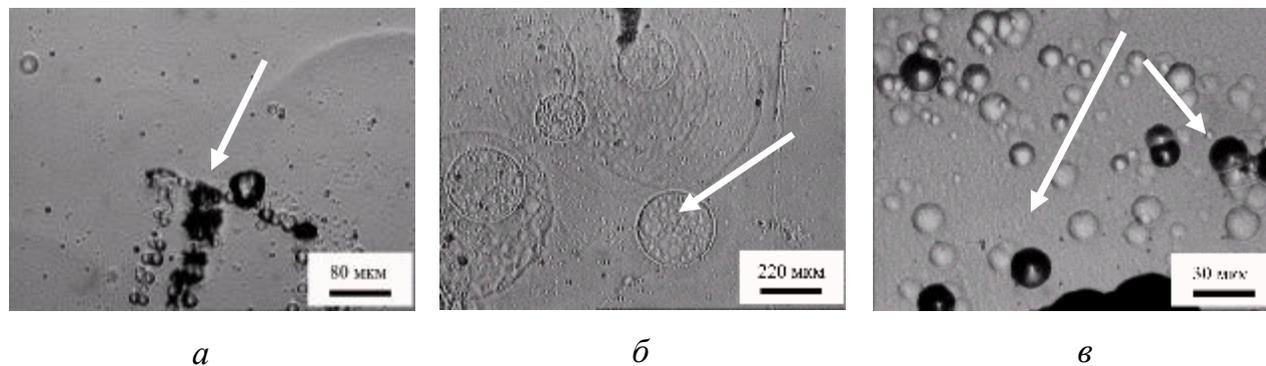
## ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ К РАСТВОРЕНИЮ

При выявлении микродефектов ДК-травлением важную роль играет предыстория образца, которая включает такие технологические процессы, как выращивание монокристалла, нарезку его на пластины, шлифование, химико-механическую обработку и очистку поверхности непосредственно перед процессом растворения. Соблюдение рекомендованных процедур проведения подготовки образцов на различных этапах позволяет повысить воспроизводимость эксперимента и исключить появление артефактов травления, которые могут быть вызваны наличием поверхностных примесей и включений как органической (ПАВ, пленки), так и неорганической природы (Si, пленки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ионы металлов, атомарные загрязнения Cu, Ag, Au и т.д.) [5, 9–11].

К таким артефактам, т.е. деталям рельефа, не связанным с присутствием МД в стравленном слое, можно отнести:

- наличие развитого рельефа в результате растравливания механических повреждений, нанесенных при нарезке образцов или неосторожном обращении с образцом
- маскирования поверхности газообразными продуктами растворения Si из-за адсорбции примесями

•появления локальных скоплений следов травления на поверхности, резко отличающихся по форме и размерам от основной массы следов (следы такого типа могут быть связаны как с загрязнением исходной поверхности, так и выпадением примесей из раствора травления; для уточнения природы загрязнений необходимо провести локальный элементный анализ участков поверхности (*какие методы исследования Вам известны?*))



*а* – механическое повреждение (царапина), *б* – адсорбция газообразных продуктов реакции, *в* – микромаскирование примесями (темные бугорки)

**Рисунок 5 – Примеры не связанных с микродефектами следов**

Пластины исследуемых марок Si разделяются на образцы площадью  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  методом *скрайбирования* (нанесение линейных надрезов перпендикулярно поверхности пластины при помощи специального алмазного резца). После нарезки поверхность образцов следует подвергнуть обдувке сильной струей воздуха для удаления кремниевой крошки и провести интенсивную гидромеханическую чистку (сочетание промывки бидистиллятом с механическим воздействием на поверхность, предназначенную для травления).

Осмотреть поверхность образца при помощи бинокулярного микроскопа на присутствие различных следов загрязнений и механических повреждений.

С целью удаления примесей органического происхождения рекомендуется обработка образца полярными (спирт, ацетон) и неполярными (бензол) растворителями с последующим кипячением в смеси  $2 \text{ H}_2\text{SO}_4$  (98 масс.%) :  $1 \text{ H}_2\text{O}_2$  (30 масс.%) при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (смесь Каро). Для более тщательного удаления адсорбированных частиц Si и металлических примесей образец можно обработать в растворе типа  $1 \text{ NH}_4\text{OH}$  (25 масс.%) :  $1 \text{ H}_2\text{O}_2$  (30 масс.%) :  $5 \text{ H}_2\text{O}$  при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (*Какие еще растворы применяют для очистки поверхности от примесей различных металлов?*). Каждая процедура очистки заканчивается гидромеханической чисткой поверхности образца.

Непосредственно перед ДК-травлением исследуемую поверхность образца травят в одном из полирующих составов  $\text{HF-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$  [12] или  $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [10] на глубину 20–30 мкм (схема установки травления приведена ниже). Полировка образца необходима для удаления поверхностных дефектов, в том числе, механических повреждений. Процедура полировки заканчивается гидромеханической чисткой.

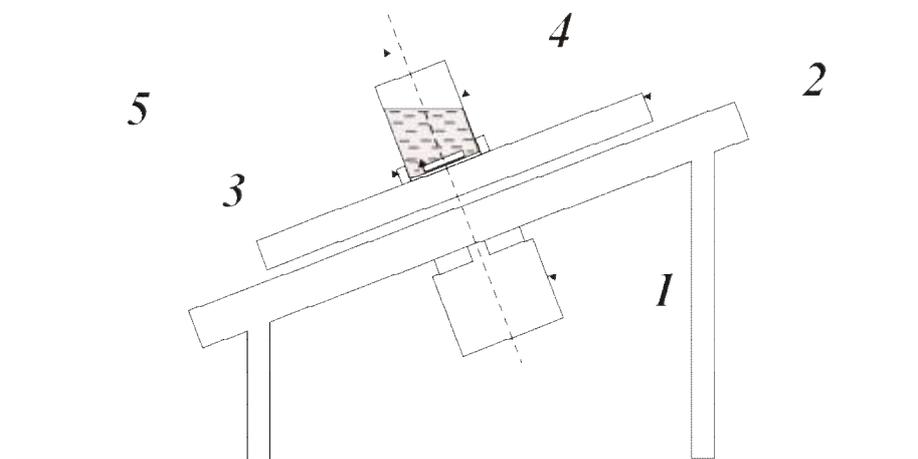
*Как проверить гидрофобность или гидрофильность поверхности после очистки? Для чего это необходимо знать?*

## ДЕФЕКТ-КОНТРАСТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Для более точного определения толщины стравленного слоя на поверхность образца наносят маску (сапфировое стекло). Методика определения толщины стравленного слоя и скорости травления описана в разделе «Микроскопические исследования».

По заданию преподавателя готовят раствор(ы) травления с заданной концентрацией HF и окислителя ( $\text{CrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Для приготовления травителей используют концентрированную 48 масс. % HF (*ознакомьтесь с техникой безопасности при работе с этой кислотой. Почему при работе с HF нельзя использовать стеклянную посуду?*) и насыщенные водные растворы  $\text{CrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

В тетрафторэтиленовый реактор при помощи специального держателя помещают образец (исследуемой поверхностью вверх) и загружают его в установку травления (рисунок 6).



1 – электродвигатель; 2 – вращающий механизм; 3 – держатель реактора; 4 – тefлоновый реактор; 5 – образец

**Рисунок 6 – Экспериментальная установка для травления в кислотных растворах**

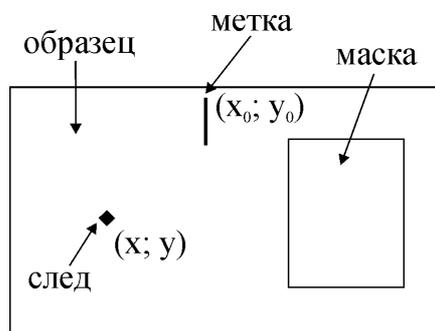
В тefлоновый реактор с образцом (001) Si заливают ДК-раствор травления и засекают время, приводя вращающий механизм в движение, отмечают температуру, при которой проводится опыт. По окончании ДК-травления реактор вынимают из держателя установки и промывают его под сильной струей проточной воды. Извлекают образец с держателем из тefлонового реактора и поочередно погружают в предварительно приготовленные емкости с дистиллированной водой (не менее 3-х). Затем образец гидромеханически очищают и высушивают. Образец готов для микроскопических исследований.

ДК-травление проводят (минимум) в три этапа для изучения распределения дефектов по глубине, определение наличия эффектов памяти и увеличения формы следа МД при работе с заданным ДК-составом.

## МЕТОДИКА МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной части работы используют микроинтерферометр Линника МИИ-4, дооснащенный микрогониометром и системой видеофиксации) и металлографический микроскоп ММР-2Р (*ознакомьтесь с устройством этих микроскопов и принципом их работы*).

**Микронавигация на травленной поверхности.** Одной из особенностей изучения формообразования ДК-рельефа поверхности Si является отработка и использование методов микронавигации – поиска определенного следа МД в пределах большой площади образца на различных этапах процесса растворения кристалла.



**Рисунок 7 – Расположение метки на поверхности Si**

Для облегчения поиска исследуемого следа МД на поверхность образца перед началом эксперимента наносится метка (рисунок 7). Образец после растворения в ДК-травителе помещают на предметный столик микроскопа МИИ-4 или ММР-2Р. Т. к. предметный столик может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях, и величина его перемещения отсчитывается по шкалам барабанов, то одно из направлений можно принять за ось  $x$ , а второе – ось  $y$ . Основание метки принимается за точку отсчёта с координатами  $(x_0; y_0)$  ( $x_0; y_0$ - значения на шкалах барабанов взаимно перпендикулярных микрометрических винтов), затем фиксируется значение перемещения  $(x; y)$  для изучаемого следа МД и рассчитывается абсолютная разность перемещений между основанием метки и следом МД ( $\Delta x = x_0 - x$ ,  $\Delta y = y_0 - y$ ), которая остаётся постоянной на всех этапах травления. После очередного этапа растворения основание метки находят вышеописанным методом и к полученному значению добавляют абсолютную разность ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ).

**Измерение высоты элементов рельефа травленных поверхностей.** Производят на микроинтерферометре МИИ-4. *Перед измерениями внимательно изучите инструкцию по эксплуатации МИИ-4.*

Следует установить, на какую долю интервала между полосами  $\Delta N$  изгибается полоса в месте нахождения исследуемого элемента рельефа (рисунок 8).

В примере, приведенном на рисунке 6, изгиб полосы составляет  $1\frac{1}{3}$ , тогда высота неровности  $h$  будет рассчитываться по формуле:

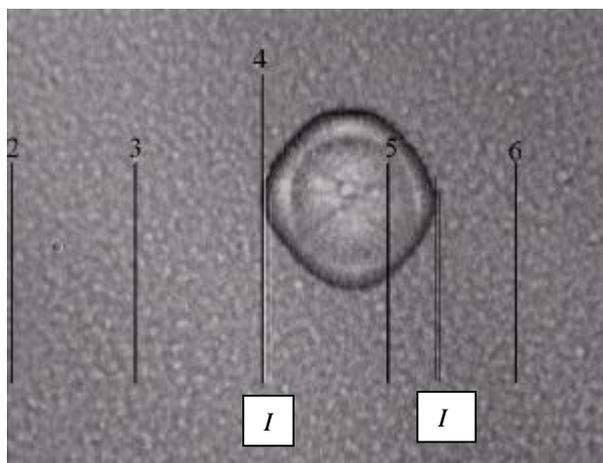
$$h = 0,27 \times \Delta N = 0,27 \times \frac{4}{3} = 0,36 \text{ мкм} \quad (1)$$

Почему в формуле 1 перед  $\Delta N$  стоит множитель 0,27 мкм? Измерение высоты проводят не менее 3-х раз. Указывают погрешность определения высоты измеряемого элемента рельефа.



**Рисунок 8 – Пример искривления интерференционных полос**

**Определение диаметра элемента рельефа (расстояния между элементами).**



*I* – начальное положение двойного штриха,  
*II* – конечное положение двойного штриха.

**Рисунок 9– Поле зрения при визуальном наблюдении с винтовым окулярным микрометром**

Также проводят при помощи МИИ-4. Вместо окуляра на наружный диаметр тубуса устанавливают винтовой окулярный микрометр (ВОМ). Пример поля зрения при визуальном наблюдении с ВОМ показан на рисунке 9.

Выбирают направление, в котором будет производиться измерение диаметра (расстояния). В точку отсчета помещают один из «длинных» штрихов, находящихся в поле зрения. С этим штрихом при помощи микрометрического винта ВОМ совмещают «короткий» двойной штрих так, как это показано на рисунке 9 (начальное положение *I*, или выделенный белым двойной штрих). Отмечают показание на шкале барабана микрометрического винта ВОМ. Двойной штрих перемещают в выбранном направлении до конечной точки измерения (рисунок 9, конечное положение *II*, или выделенный черным двойной штрих) и

отмечают показание на шкале барабана микрометрического винта ВОМ. Вычисляют разность между показаниями барабана микрометрического винта ВОМ в начальной и конечной точках измерений. Эту процедуру для каждого элемента рельефа проводят не менее 3-х раз. Следует учитывать, что цена деления на шкале барабана микрометрического винта соответствует 0,3 мкм; расстояние между длинными штрихами в поле зрения интерферометра составляет 30 мкм. Диаметр следа микродефекта на рисунке 9 равен  $(42 \pm 1)$  мкм.

### **Определение нормальной скорости травления базовой поверхности.**

Определение нормальной скорости травления поверхности кремния можно проводить двумя способами: при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4 (если на поверхности имеется участок, защищенный маской) и по изменению массы образца до и после травления.

*Способ 1.* При наличии на травленной поверхности участков, защищенных от растворения, нормальная скорость измеряется по отношению глубины стравленного слоя  $h$  к времени травления  $t$ . Глубина  $h$  рассчитывается как разность показаний по шкале барабана фокусировочного микрометрического винта при фокусировке на травленной и нетравленной поверхности, соответственно. Цена деления шкалы барабана фокусировочного микрометрического винта соответствует 3 мкм.

Нормальная скорость травления рассчитывалась в мкм /мин по формуле:

$$V_H = \frac{h}{t}, \text{ где} \quad (2)$$

$h$  – глубина стравленного слоя, мкм;

$t$  – время травления, мин.

Необходимо провести вычисление скорости травления по нескольким участкам поверхности и привести погрешность определения.

*Способ 2.* Если на травленной поверхности отсутствуют предварительно защищенные участки, нормальная скорость растворения этой поверхности рассчитывается по изменению массы образца до и после растворения. Образец размером  $a \times b$  мм<sup>2</sup> взвешивается после каждого этапа травления минимум три раза. Расчёт производился по формуле:

$$V_H = \frac{\Delta H}{2 \times t} \times 10000 = \frac{\Delta V}{2 \times a \times b \times t} \times 10000 = \frac{\Delta m}{2 \times r_{Si} \times a \times b \times t} \times 10000, \text{ где} \quad (3)$$

$V_H$  – скорость травления, мкм/мин;

$\Delta H$  – изменение толщины образца, мкм;

$\Delta V$  – изменение объёма образца, см<sup>3</sup>;

$\Delta m$  – изменение массы образца, г;

$a$  – ширина образца, см<sup>2</sup>;

$b$  – длина образца, см<sup>2</sup>;

$t$  – время растворения, мин;

$\rho_{Si}$  – плотность кристаллического кремния, г/см<sup>3</sup>;

2 – коэффициент, учитывающий растворение образца с двух сторон;

$10^4$  – коэффициент, учитывающий перерасчет см в мкм.

**Расчет объёмной концентрации МД.** Для расчета объёмной концентрации МД ( $C_v$ ) применяют формулу 4:

$$C_v = (S_{пз} \times H_{дк})^{-1} \times N_{ср}, \text{ где} \quad (4)$$

$S_{пз}$  – площадь поля зрения микроскопа, см<sup>2</sup>;

$H_{дк}$  – толщина травленного слоя, этап растворения образца в избирательном травителе, см;

$N_{ср}$  – среднее число дефектов.

Полученный результат записывают с учетом погрешности определения искомой величины; единицы измерения [см<sup>-3</sup>].

*Предложите способ расчета поверхностной плотности МД с учетом проявления эффекта памяти формы следа МД.*

### **ПРИМЕРНЫЕ ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ**

1. Изучить особенности поэтапного ДК-травления образца (001) Si заданной марки (КДБ или КЭФ различных удельных сопротивлений) в ДК-травителе указанного преподавателем состава. Оценить поверхностную плотность и объёмную концентрацию МД.
2. Сравнить особенности выявления МД в образцах, вырезанных из различных участков пластины (001) Si заданной марки, при травлении в одном из ДК-травителей. Отметить и объяснить различия/сходство формируемого ДК-рельефа, оценить объёмную концентрацию МД.
3. Сравнить особенности выявления МД в образцах, вырезанных из пластин (001) Si различных марок, при травлении в одном из ДК-растворов. Отметить и объяснить различия/сходство формируемого ДК-рельефа, оценить объёмную концентрацию МД.
4. Изучить закономерности формообразования следов МД при поэтапном растворении образцов, вырезанных из соседних участков пластины Si одной марки, в ДК-травителях с различными окислителями. Отметить и объяснить различия/сходство формируемого ДК-рельефа, оценить объёмную концентрацию МД.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Что такое травление? Какие виды травления Вы знаете?
2. Жидкостное травление и области его применения.
3. Жидкостное травление как гетерогенный процесс. Основные стадии, лимитирующие скорость травления. Что такое изотропный и селективный режимы травления?

4. Что такое дефект-контрастное травление? Чем можно объяснить чувствительность жидкостного травления к дефектному составу объема и поверхности полупроводника?
5. Какие компоненты должны входить в растворы для ДК-травления Si? Приведите примеры ДК-травителей для элементарных полупроводников Si, Ge; полупроводниковых соединений GaAs, ZnS.
6. Какие факторы оказывают влияние на детали ДК- рельефа (форму следов МД, их размер, контрастность, количество)?
7. Что такое эффекты памяти и увеличения формы следов МД? Как эти явления влияют на процедуру классификации МД, расчет поверхностной плотности и объемной концентрации МД?
8. Как изменится форма следов микродефектов при изменении кристаллографической ориентации монокристаллов Si (001)–(011)–(111)?
9. Почему перед ДК-травлением необходимо проводить тщательную очистку поверхности образцов? Какие Вам известны составы для очистки поверхности Si от различных примесей?
10. Какими методами можно определить наличие примесей на поверхности кристалла и как они влияют на ДК-рельеф? Приведите примеры.
11. Рассчитать скорости травления (001) Si в зависимости от состава травителя  $\text{HF-CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Построить зависимость в координатах «скорость–концентрация».

Концентрация $\text{CrO}_3$ , масс. %	Время травления, мин	Толщина стравленного слоя, мкм
8,3	5	69
16,9	3,5	42
26,6	6	43,1
37,4	5	22,5
46,8	10	22,5
53,6	15	21,8

Как можно интерпретировать изменение скорости растворения с ростом концентрации окислителя?

12. Ответьте на вопросы, отмеченные курсивом, в теоретической и практической части методических указаний.

### ЛИТЕРАТУРА

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.