

ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ ДЛЯ ФІНІШНОЇ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ВЕЛИЧИНУ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ Si-ПЛАСТИН

Досліджено вплив компонентів розчину для фінішної хімічної обробки поверхні в кислотно-пероксидних і амоніачно-пероксидних розчинах на величину електродного потенціалу ϕ_s Si-пластин. Установлено, що оптимальні концентрації комплексоутворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення ϕ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють $0,6 \pm 0,9$ моль-екв/дм³. Для концентрацій окисника H_2O_2 в межах $1,3 \pm 6,7$ моль-екв/дм³ комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень ϕ_s Si-пластин приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом.

Ключові слова: фінішна хімічна обробка, електродний потенціал, амоніачно-пероксидний розчин, кислотно-пероксидний розчин, Si-електрод.

Вступ

Кремній був і залишається одним з найпоширеніших матеріалів напівпровідникової електроніки. Його використовують у цифровому телебаченні, мобільних телефонах, процесорах, навігаційних системах, сонячній енергетиці тощо [1].

Надійність електронних параметрів різного роду пристроїв суттєво залежить від фізико-хімічного стану поверхні напівпровідників. На сьогодні, незважаючи на численні дослідження, практично відсутні відомості про електронний стан поверхні залежно від способу її обробки, яка відіграє вирішальне значення для отримання поверхні, досконалої за структурою й однорідної за хімічним складом [2]. Травники для хімічної обробки, зазвичай, вибирають емпіричним шляхом [3].

Мета роботи – дослідити вплив компонентів розчинів фінішної хімічної обробки (ФХО) на електродну поведінку кремнію після обробки поверхні Si-електрода в амоніачно-пероксидних (АПР) і кислотно-пероксидних розчинах (КПР).

Методика експерименту

Об'єкти досліджень – шліфовані та поліровані Si-пластини р-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором $\rho=10$ Ом·см. Попередню обробку проводили згідно з [4]. Фінішну хімічну обробку поверхні Si проводили у КПР і АПР, зокрема: за варіантом 1 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$; другий – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$); варіантом 2 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$; другий – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:5:7$); варіантом 3 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:5:7$); варіантом 4 (перший етап у

суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:4$; третій – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$); варіантом 5 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1:3$) [5].

Фінішну обробку проводили в два етапи, між якими Si-пластини травили в композиції $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=5:3:3$, що дозволило дослідити як ефективність різних способів ФХО, так і ефективність попередньої хімічної обробки (травлення).

Розчини електролітів і для ФХО готували з реактивів марки “ос. ч.” таких концентрацій (мас. %): H_2O_2 – 33, HCl – 37, HNO_3 – 76, NH_4OH – 25, HF – 48, CH_3COOH – 100.

Результати та їх обговорення

Основними компонентами КПР і АПР, що використовуються для ФХО поверхні Si є водно-пероксидні розчини HCl і NH_4OH відповідно. Як окисники для поліруючого травлення найчастіше застосовують HNO_3 , H_2O_2 , а в якості розчинників продуктів реакцій – водні розчини HF та KOH [6].

Показником активності поверхневого шару Si в хімічних та електрохімічних процесах на межі розділу Si-електроліт може бути величина потенціалу кремнієвого електрода ϕ_s . Для вивчення впливу компонентів розчинів ФХО на електродну поведінку Si проведені експериментальні дослідження зміни ϕ_s з часом після обробки поверхні Si-електрода в АПР та КПР. Результати досліджень залежності $\phi_s=f(t)$ від концентрації комплексоутворювача (NH_4OH) та окисника (H_2O_2) за різних способів ФХО Si-електрода представлені на рис. 1 та рис. 2.

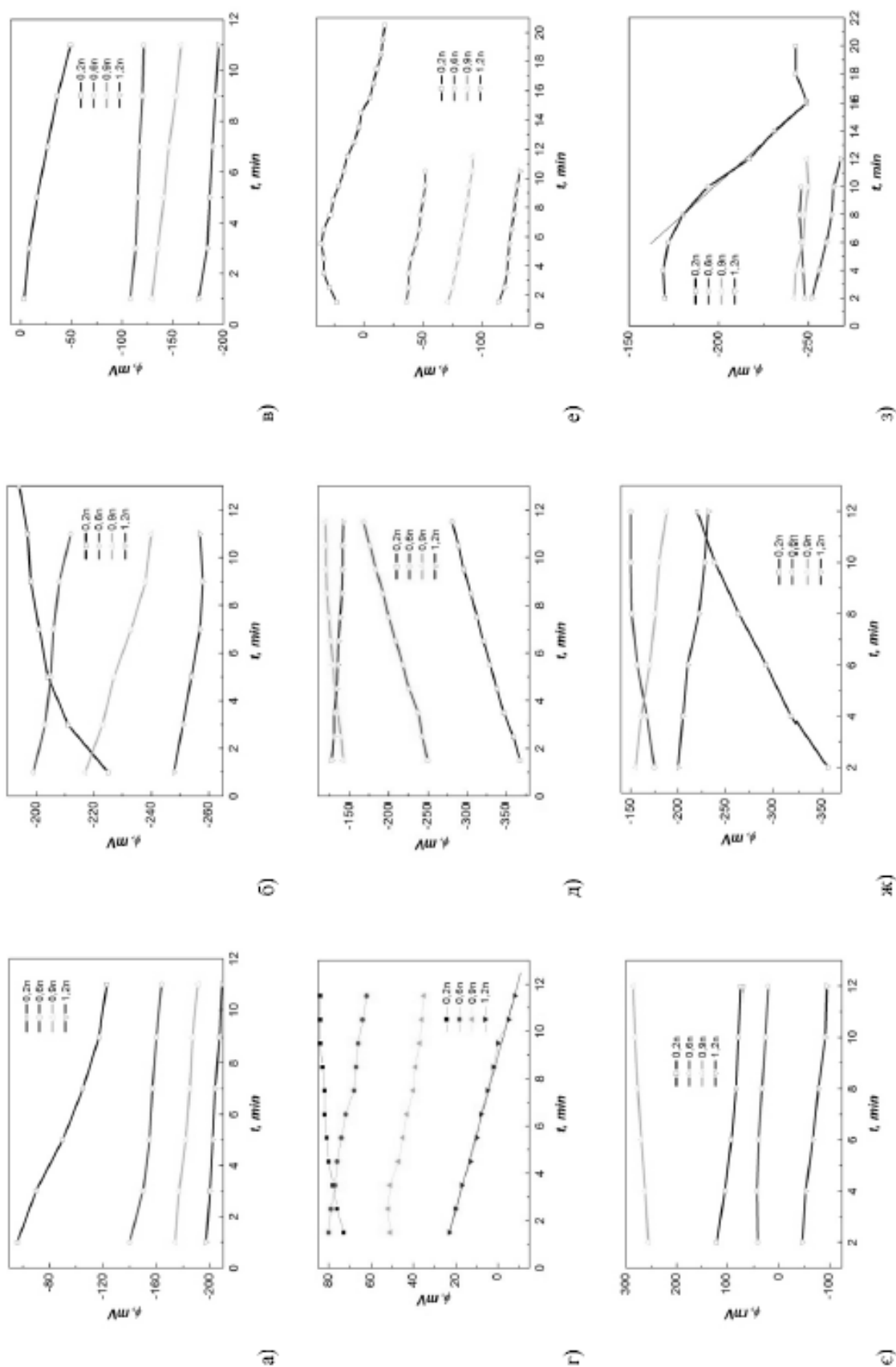


Рис. 1. Зміна з часом потенціалу φ , Si-електроду в електролітах-розчинах NH_4OH різної концентрації після ФХО: а, в – у КІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$); г, е – у КІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$); б, з – у АІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_4\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$); б, д, ж – травлення поверхні Si в $\text{HNO}_3, \text{HF}, \text{CH}_3\text{COOH}$

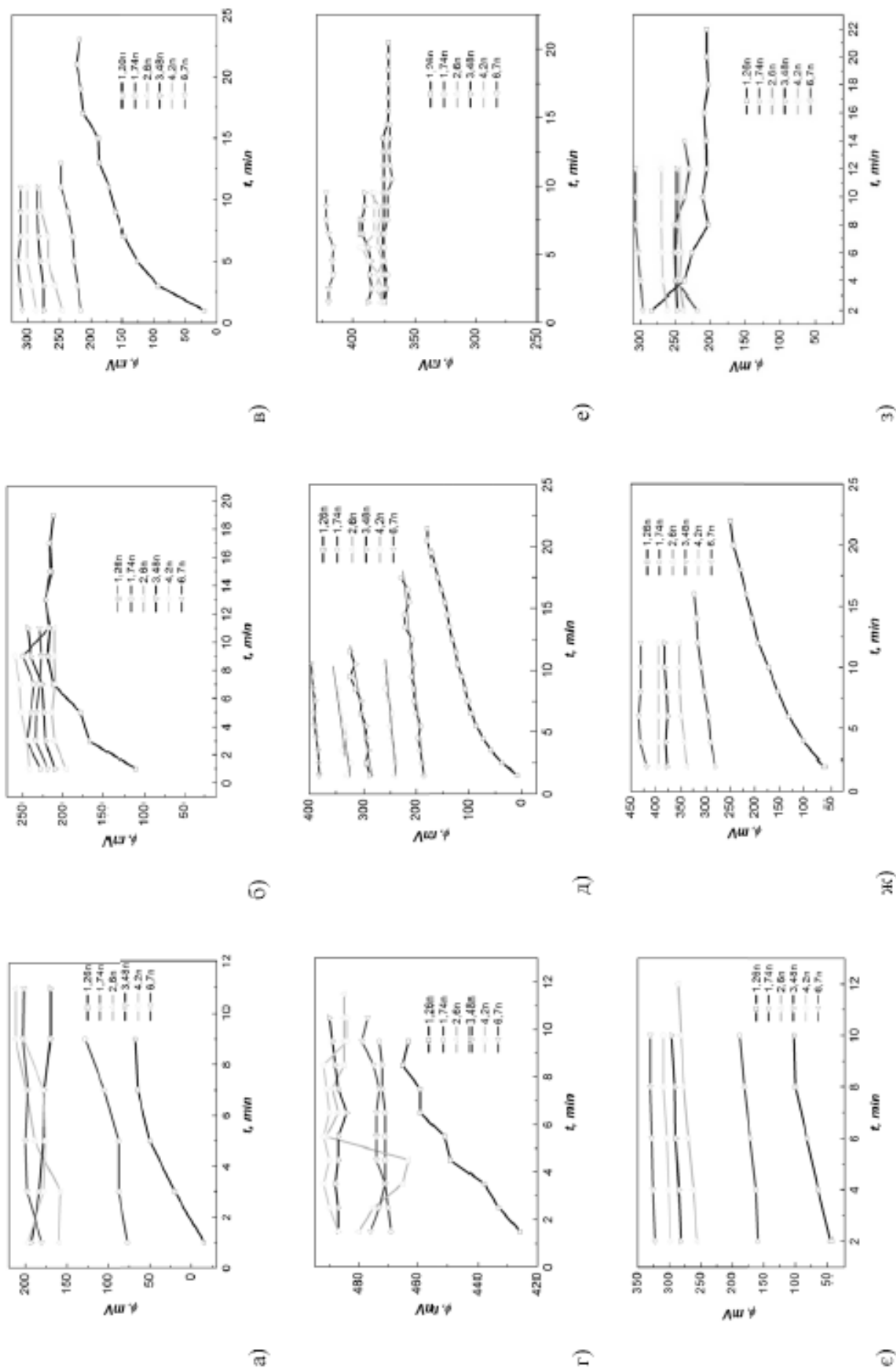


Рис. 2. Зміна з часом потенціалу φ_s Si-електроду в електролітах-розчинах H_2O_2 різної концентрації після ФХО: а, в – у КТР ($H_2O_2:HNO_3:H_2O$); г, е – у КТР ($H_2O_2:HCl:H_2O$); є, з – у АТР ($H_2O_2:NH_4OH:H_2O$); б, д, ж – травлення поверхні Si в $HNO_3:HF:CH_3COOH$.

Аналіз залежностей $\varphi_s=f(t)$ зміни з часом потенціалу φ_s Si-електрода в електролітах на основі NH_4OH (рис. 1) дозволяє констатувати, що обробка Si в КПП(HNO_3) (рис. 1 а, в) забезпечує стабільність поверхні, що підтверджується значеннями електродного потенціалу в межах від 0 до -200 мВ як до (рис. 1 а), так і після травлення (рис. 1 в).

Після травлення значення потенціалів дещо зменшуються і відповідають області -200÷-260 мВ, а найбільшого значення φ_s досягає у розчині NH_4OH з концентрацією 0,3÷0,4 моль-екв/дм³ (рис. 1 б).

Фінішна хімічна обробка Si в КПП(HCl) (рис. 1 г, е) призводить до дисперсії значень електродного потенціалу. Значення φ_s – додатні й дорівнюють 0÷80 мВ з максимумом у розчині-електроліті NH_4OH з концентрацією 0,3÷0,4 моль-екв/дм³ (рис. 1 г). Після травлення в суміші $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – різко зменшуються і набувають від’ємних значень -150÷-350 мВ; найбільше значення φ_s – в ~1,0 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH (рис. 1 д). Повторна обробка в КПП(HCl) призводить до збільшення потенціалів, однак вони мають від’ємні значення (рис. 1 е), а максимальне φ_s спостерігається у 0,2 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH при $t=5$ хв.

Після ФХО Si-електрода в АПР (рис. 1 є, з) значення потенціалів дорівнюють -100÷300 мВ. Найбільше φ_s Si-електрода в електроліті-розчині NH_4OH з концентрацією 0,9 моль-екв/дм³ (рис. 1 є); після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – -150÷-350 мВ (рис. 1 ж), подібно до рис. 1 д, але максимум φ_s спостерігається в 0,7 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH . Повторна обробка в АПР призводить до зменшення значень потенціалів приблизно на 200÷300 мВ, а максимум φ_s спостерігається в 0,2 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH при $t=4$ хв; лінійно зменшується протягом наступних 12 хв і виходить на насичення $\varphi_s=-240$ мВ (рис. 1 з). Останнє, очевидно, зумовлено продовженням процесів на межі розділу Si – розчин амоніаку після ФХО поверхні Si-пластин в амоніачно-пероксидному розчині.

Після травлення Si-пластин у суміші $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення електродного потенціалу від’ємні й менші ніж -150 мВ (рис. 1 б, д, ж).

Отже, виходячи з аналізу експериментальних даних, можна констатувати, що оптимальні концентрації комплексотворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення

φ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють 0,6÷0,9 моль-екв/дм³.

Залежність $\varphi_s=f(t)$ Si-електроду в електроліті-розчині окисника H_2O_2 представлена на рис. 2. Усі значення електродного потенціалу, не залежно від попередньої обробки та способу ФХО, – додатні, що свідчить про формування локально вбудованого позитивного заряду в оксидній плівці.

Після фінішної хімічної обробки поверхні Si в КПП(HNO_3) φ_s дорівнює 50÷200 мВ (рис. 2 а), після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – 200÷250 мВ (рис. 2 б), після повторної обробки в КПП(HNO_3) значення електродного потенціалу Si-електроду в межах 200÷300 мВ (рис. 2 в). Спостерігається закономірність: чим більша концентрація H_2O_2 в електроліті, тим менше змінюється потенціал Si-електрода з часом.

Фінішна обробка поверхні Si в КПП(HCl) призводить до значень потенціалу 460÷500 мВ. У електроліті найменшої концентрації H_2O_2 значення $\varphi_s=460$ мВ досягається при $t=8$ хв (рис. 2 г). Після травлення в композиції $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення потенціалів дещо зменшуються і дорівнюють 150 мВ÷400 мВ, за винятком найнижчої кривої (рис. 2 д). Значення $\varphi_s=150$ мВ досягається аж на 15 хв експерименту. Після повторної обробки в КПП(HCl) потенціали з часом практично не змінюються і залишаються на рівні 375÷425 мВ (рис. 2 е).

Найбільша дисперсія значень потенціалів – від 50 мВ до 325 мВ спостерігається після обробки Si-пластин в АПР (рис. 2 є). Однак тут чітко простежується пряма залежність величини потенціалу від концентрації електроліту. Після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення потенціалів дорівнюють 280 мВ÷440 мВ, в електроліті з найменшим вмістом H_2O_2 (1,26 моль-екв/дм³) потенціал збільшується від 50 мВ до 250 мВ аж на 20 хв експерименту (рис. 2 ж). Після повторної обробки в АПР – значення φ_s майже не змінюються з часом і їх дисперсія найменша – від 200 мВ до 300 мВ (рис. 2 з).

Зазначимо, що для обраних концентрацій H_2O_2 комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень φ_s приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом. Найбільші значення φ_s досягаються за ФХО в КПП(HCl) – до ~490 мВ, менші в АПР та в КПП(HNO_3) – 250÷300 мВ.

Висновки

Експериментальні дослідження зміни електродного потенціалу Si-електрода з часом у різних електролітах дозволяють говорити про суттєвий вплив способу фінішної хімічної обробки в кислотно-пероксидних і амоніачно-пероксидних розчинах на величину електродного потенціалу φ_s Si-пластин

Оптимальні концентрації комплексоутворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення φ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють $0,6 \div 0,9$ моль-екв/дм³. Для концентрацій окисника H_2O_2 в межах $1,3 \div 6,7$ моль-екв/дм³ комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень φ_s приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом. Найбільші значення φ_s досягаються за ФХО в КПР(HCl) – до ~ 490 мВ, менші в АПР і в КПР(HNO_3) – $250 \div 300$ мВ.

Список літератури

1. Куцова В. З. Влияние технологических параметров выращивания на структуру и свойства поликремниевых стержней / В.З. Куцова, Ю. В. Реков, О. А. Носко [и др.] // Тезисы докладов VII Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний 2010” (Нижний Новгород, 6–9 июля 2010 г.) / Под редакцией
3. Ф. Красильника, Д. А. Павлова. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2010. – 276 с.
2. М. М. Воробець, В. Т. Білоголовка, А. Г. Волощук, Я. Ю. Тевтуль. Вплив способу травлення на фізико-хімічні та електрофізичні властивості поверхні монокристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Чернівці–Вижниця, Україна, 20–24 вересня, 2004 – С.350.
3. Дремлюженко С.Г. Термодинамический прогноз и потенциометрическое исследование процессов растворения $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в кислых и щелочных средах / С.Г. Дремлюженко, А.Г. Волощук, З.И. Захарук [и др.] // Неорг матер. –2008. – Т.44, №1. – С.26–34.
4. Воробець М. М. Деякі критерії якості фізико-хімічної обробки поверхні кремнієвих пластин / М. М. Воробець, А. Г. Волощук, Я. Ю.Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.307, Хімія. – Чернівці, 2006. – С.75–80.
5. Вплив фінішної обробки кремнієвих пластин на кінетику формування поруватого кремнію / М.М. Воробець, Г.І. Воробець, А.Г. Волощук, Я.Ю. Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.453, Хімія. – Чернівці, 2009. С.69–74.
6. Готра З. Ю. Технология микрорелектронных устройств: [Справочник] / З. Ю. Готра – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.

Summary

Vorobets M. M.

EFFECT COMPONENTS OF THE SOLUTION FOR THE FINISHING CHEMICAL TREATMENT ON THE VALUE OF THE ELECTRODE POTENTIAL Si-PLATES

The influence of the components of the solution for finishing chemical surface treatment of acid-peroxide and ammoniac-peroxide solutions on the value of the electrode potential φ_s Si-wafers was investigated. It was established that the optimum concentration of complexing NH_4OH in the electrolyte, for which the value φ_s Si-electrode stabilized, equal $0,6 \div 0,9$ mol-ekv/dm³. For oxidant H_2O_2 concentrations within $1,3 \div 6,7$ mol-ekv/dm³ complex application and finish prior chemical treatment decreases the variance values φ_s approximately doubled and increases their stability over time.

Keywords: finishing chemical treatment, the electrode potential ammoniac-peroxide solution, acid-peroxide solution, Si-electrode.