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

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК 54.021+54.04+54.057+620.184

«До захисту допущено»
В.о.завідувача кафедри ТЕХВ
_____ Юрій ГЕРАСИМЕНКО
(підпис) (ініціали, прізвище) .
“___” травня 2021р

Магістерська дисертація

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

спеціалізації Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів

на тему: Електрохімічна поведінка кремнію у травильних розчинах плавикової та нітратної кислот

Виконала: студентка II курсу, групи ХЕ-91мн
Аксьонова Ольга Володимирівна _____
(прізвище, ім’я, по батькові) (підпис)
Науковий керівник професор, д.т.н., Лінючева О.В. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)
Консультант Мельниченко В.М _____
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, , прізвище, ініціали) (підпис)
Рецензент _____ _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студентка _____
(підпис)

Київ – 2021 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Спеціалізація Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. завідувача кафедри ТЕХВ
_____ Юрій ГЕРАСИМЕНКО
(підпис) (ініціали, прізвище)
«____» травня 2021 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Аксьоновій Ользі Володимирівні

1. Тема дисертації Електрохімічна поведінка кремнію у травильних розчинах плавикової та нітратної кислот

Науковий керівник дисертації Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., проф.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом по університету від «30»березня 2021 р. №935-с

2. Строк подання студентом дисертації 09 травня 2021 р.

3. Об'єкт дослідження пластинка кремнію, що легована елементами третьої та п'ятої групи таблиці Менделєєва, для створення структур з різною провідністю.

4. Предмет дослідження електрохімічне дослідження процесу проявлення зон з електронною і дірковою провідністю у розчинах плавикової і нітратної кислоти при різній інтенсивності освітлення.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити науково обґрунтувати і електрохімічно дослідити вплив різної інтенсивності освітлення на швидкість травлення структур з електронною і дірковою провідністю, що є кремнієвою пластинкою, у плавиковій та нітратній кислоті, та забезпечення можливості застосування отриманих даних на реальних мікросхемах для виявлення найкращого режиму проявлення p-n переходів.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень

7. Орієнтовний перелік публікацій 1 тези доповіді

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Експериментальна частина	Косогін О.В., доцент		

9. Дата видачі завдання 01 лютого 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	01.02–07.03.2020 р.	
2	Створення електрохімічної комірки	08.03–21.03.2020 р.	
3	Розробка будови електродів	22.03–04.04.2020 р.	
4	Зняття вольт-амперних-характеристик	05.04–25.04.2020 р.	
5	Проведення рентгено-фазового аналізу та зйомка зразків у СЕМ	26.04–02.05.2020 р.	
6	Аналіз отриманих результатів	03.05–09.05.2020 р.	
7	Оформлення магістерської дисертації	09.05–18.05.2020 р.	

Студентка _____ Ольга АКСЬОНОВА
(підпис) (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації _____ Ольга ЛІНЮЧЕВА
(підпис) (ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Електрохімічна поведінка кремнію у травильних розчинах плавикової та нітратної кислоти

Аксьонова О.В. – Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», ХТФ, гр. ХЕ-91мн

Магістерська дисертація, 2021 рік, кількість сторінок – 79, рисунків – 31, таблиць – 4, літературних джерел – 36.

В магістерській дисертації проведено літературний пошук по створенню омічних контактів метал-напівпровідник, дослідженню процесів хімічного травлення у плавиковій та нітратній кислоті, фотоелектричні властивості напівпровідників. Створено електрохімічну комірку, отримано електрод з контактом метал-напівпровідник. Отримані циклічні вольт-амперні характеристики у розчинах плавикової та нітратної кислоти різних концентрацій і за різної інтенсивності освітлення. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено структуру кремнію після травлення у розчині. Показано вплив освітлення на інтенсивність травлення у розчинах. Визначено вплив реверсивного режиму подачі напруги на процес травлення у розчині, що містить плавикову і нітратну кислоту. Зроблено висновки про природу протікаючих реакцій на електродах. Визначено оптимальний режим травлення, необхідну концентрацію компонентів і ступеню освітленості в залежності від необхідного результату.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: КРЕМНІЙ, НАПІВПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ, ТРАВЛЕННЯ КРЕМНІЮ, P – N – ПЕРЕХОДИ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКІВ.

Electrochemical behavior of silicon in etching solutions of hydrofluoric and nitric acids

Aksonova O. – Kyiv: «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», ChTF, ChE- 91mn.

Master's dissertation, 2021, number of pages - 79, figures - 31, tables - 4, sources - 36.

Topicality. It is impossible to imagine the modern world without computers and telephones. Ability to store information or quickly find some queries - all these features provide different types of integrated circuits housed in our devices. An integrated circuit is a set of electronic circuits on a single small flat piece (chip) of a semiconductor material, which is usually silicon. Smaller transistors are integrated into a piece of silicon (there are 7-nm processor technologies for 2019). And transistors are not only getting smaller, but their number in one integrated circuit can reach billions and will only grow according to Moore's Law. Such continuous and rapid development of integrated circuits, reducing the development of structures leads us to the problem of correct identification of different areas of this technology, such as p-domains and n-domains that form p-n conductivity, and in modern more complex structures and p-n-p and n-p-n transitions, on the lowest layers of any modern transistor. N-type structures are doped with elements of the fifth group of the Mendeleev table (for example, phosphorus), so they have electronic conductivity. Structures of the same p - type are doped with elements of the third group, which provides their hole conductivity. It is necessary to more clearly identify the transition between p- and n-doped structures, which is a more difficult task due to the reduction of structures. Electrochemical study of the etching rate of structures with different conductivity in solutions of hydrofluoric and nitric acid will allow a clearer understanding of the nature of the process and will help identify the most favorable conditions for the process on more complex structures used today.

Connection of work with scientific programs, plans, topics. The dissertation work was performed according to the plans of research works of LLC Reatiss.

Aim and objectives of the study: To scientifically substantiate and electrochemically investigate the effect of different light intensities on the etching rate of structures with electron and hole conductivity, which are silicon wafer, in hydrofluoric and nitric acid, and to provide the possibility of using the data on real chips transitions.

To achieve this goal the following tasks were solved:

- Assess the current state of the problem of digestion of silicon in hydrofluoric and nitric acid.
- Obtaining volt-ampere characteristics in a mixture of solutions of hydrofluoric and nitric acid with different ratios of components.
- Obtaining volt-ampere characteristics at different degrees of illumination of visible light and in the dark.
- Obtaining a volt-ampere characteristic in the reverse voltage supply mode to determine the effect of etching in solutions of a certain concentration.
- Construction of curves of dependence of speed of etching of elements with various conductivity on intensity of illumination, tension and current.

The **object** of study is a silicon wafer doped with elements of the third and fifth groups of the periodic table to create structures with different conductivities.

The **subject** of research - electrochemical study of the process of development of zones with electronic and hole conductivity in solutions of hydrofluoric and nitric acid at different light intensities.

Research methods:

- Voltammetry (for scientific substantiation of the process)
- Using a light meter (to determine the intensity of light during digestion)
- Optical microscopy (to establish the etching zones on the sample and visually assess the intensity of the process)

– Electron microscopy (for more detailed determination of the structure of silicon during etching, and to determine the intensity of etching of small structures)

Scientific novelty of the obtained results:

– Establishing the dependence of the intensity of digestion on the degree of illumination.
– Establishing the dependence of the intensity of digestion on the concentration of herbal components.
– Setting the dependence on the voltage supply mode (direct and reversible).

Practical novelty of the obtained results:

– Determination of light intensity to ensure the greatest photo effect during digestion.
– Determining the optimal concentration of herbal solution to achieve the desired effect under different conditions.

Structure and scope of work. The master's thesis consists of an introduction, three sections, conclusions, a list of references. The total volume of 79 pages, including 4 tables, 31 figures, 2 annexes. The list of references includes 36 references.

The first section provides a literary overview of the state of development of basic information about silicon, what distribution it has as an element, what are its main properties, why it is important in today's world, where it is used, how it is mined, what has a crystalline structure. The following information provides the semiconductor properties of silicon and the energy zones of semiconductors, and the band gap of semiconductors is described in more detail. Then, information is given about the emitting impurities of semiconductors and doping technologies, which alloying elements are used, why they are added to the structure of silicon and what methods are now common. Next, we talk about the photosensitivity of semiconductors and their photoconductivity. Then the role of metallization in integrated circuits is considered, how the structure of making contacts to silicon is

now developed, what they are and why it is important. Etching of silicon in solutions of nitric and hydrofluoric acid is also considered.

The second section describes creating a reliable contact between silicon and metal, various methods of achieving strong contact between metal and semiconductor are considered. Various methods are described - chemical, electrochemical and mechanical, and drawings of electrodes and methods of their collection are given. The final version of the electrodes used in further studies is also presented. In addition, the section discusses the creation of an electrochemical cell for research. Namely, the construction materials of the electrode holder are considered, and a simplified diagram of the appearance of the structure is given.

The third section shows what reagents were used in the work. The results of verification of the created silicon-copper contact in hydrofluoric acid solution are also provided. The effect of light on the digestion process in different solutions of hydrofluoric and nitric acid is discussed, the behavior of silicon depending on the concentrations of the components of the etching solution is studied and the behavior of silicon in the etching solution depending on lighting is studied. In addition, the use of reverse voltage supply mode is described. Obtained SEM - images of the structure of silicon after etching in a mixture of nitric and hydrofluoric acids.

General conclusions

In the course of work, according to the set tasks, strong contact metal-semiconductor was created thanks to what it was possible to remove correct I – V characteristics in the further research in solutions of various structure. Contact was obtained mechanically and chemically by ultrasonic polishing and contact exchange in the process of applying a solution of copper sulfate with hydrofluoric acid. The resulting contact provided a resistance of the structure of 105 Ohm / mm. A study of the behavior of silicon in etching solutions containing hydrofluoric and nitric acid in different ratios and under different light intensities. It is established that in the range 0–0.5 V in solutions containing nitric acid there is a drop in current from what should be theoretical, due to the formation on the surface of a

layer of SiO_x, which prevents the reaction at the rate to be observed. It was determined that despite the increase in the concentration of hydrofluoric acid, the solution under study did not show an increase in current values and is not promising in terms of digestion. This may be due to the lower electrical conductivity of the solution. Whereas in the case of using a solution with a higher content of nitric acid, the value of electrical conductivity is higher, due to the fact that nitric acid is a strong acid and dissociates almost completely, in contrast to hydrofluoric acid with a degree of dissociation in dilute solutions of about 9%. In general, it can be noted that the effect of light intensity on the etching solutions is significant, so the use of herbalists should be in a controlled lighting mode, if necessary, the intensification process must use additional light sources. Examining the anodes with an optical microscope, it was also found that in a solution with a higher content of nitric acid, the dissolution process is more uniform, which is reflected by the change in the larger area of the electrode immersed in the solution. Cathodes used in solutions of different compositions and in different modes of lighting and voltage supply remained unchanged, so we can conclude that even a small current protects the plate from etching and is sufficient. The use of reverse voltage mode allows you to understand that the possible etching rate when using solutions having nitric acid are much higher than those obtained using the direct voltage mode. However, the value of the reverse voltage in this mode is quite significant. The voltage of 6.5 V is not enough to dissolve the SiO_x film on the surface, and the reaction occurs with the same intensity as in the direct mode. Whereas a voltage of 12.5 V is sufficient, and you can see that the reaction is more intense. The results are confirmed by studying the samples in an optical microscope.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ 12
ВСТУП 13
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 16
1.1 Основні відомості про кремній 16
1.2 Напівпровідні властивості кремнію 20
1.3 Енергетичні зони напівпровідників 23
1.4 Легуючі домішки напівпровідників 26
1.5 Технології легування 27
1.6 Фоточутливість напівпровідників 31
1.7 Фотопровідність напівпровідників 32
1.8 Роль металізації в інтегральних схемах 33
1.9 Створення контакту метал-напівпровідник 34
1.10 Травлення кремнію у розчинах нітратної і плавикової кислоти 41
РОЗДІЛ 2 УДОСКОНАЛЕННЯ БУДОВИ КОМІРКИ ТА ЕЛЕКТРОДІВ 44
2.1 Створення надійного контакту між кремнієм та металом 44
2.2 Створення електрохімічної комірки 47
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 49
3.1 Реактиви, використані в роботі 49
3.2 Перевірка створеного контакту кремній-мідь. 50
3.3 Впив дії світла на процес травлення у різних розчинах плавикової і нітратної кислоти 50
3.3.1 Дослідження поведінки кремнію в залежності від концентрацій компонентів. 54
3.3.2 Дослідження поведінки кремнію у травильному розчині в залежності від освітлення. 58
3.4 Дослідження реверсного режиму подачі напруги 60
3.5 Отримання СЕМ – зображень структури кремнію 63
ВИСНОВКИ 67

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 69
ДОДАТОК А 73
ДОДАТОК Б 79

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ІС – інтегральна схема;

КМОН – комплементарна структура метал – оксид – напівпровідник;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ЕДС – електродисперсійна рентгенівська спектроскопія.

ВСТУП

Актуальність теми. Неможливо уявити сучасний світ без комп'ютерів і телефонів. Можливість зберігання інформації або швидкого пошуку деяких запитів - всі ці характеристики забезпечують різні типи інтегральних мікросхем, розміщені в наших пристроях. Інтегральна схема - це набір електронних схем на одному невеликому плоскому шматочку (мікросхемі) напівпровідникового матеріалу, який зазвичай є кремнієм. На шматочок кремнію інтегруються транзистори, які мають все менший розмір (на 2019 рік існують 7-нм технології процесорів). І транзистори не тільки стають меншими, але кількість їх в одній інтегральній схемі може досягти мільярдів і лише зростатиме згідно закону Мура. Такий невпинний і швидкий розвиток сфери інтегральних схем, зменшення розвитку структур призводить нас до проблеми правильної ідентифікації різних областей цієї технології, таких як p-області та n-області, які утворюють p-n провідність, та у сучасних більш складних структурах і p-n-p та n-p-n переходи, на найнижчих шарах будь-якого сучасного транзистора. Структури n – типу леговані елементами п'ятої групи таблиці Менделеєва (наприклад фосфором), через це вони мають електронну провідність. Структури ж p – типу леговані елементами третьої групи, що забезпечує їх діркову провідність. Необхідно більш чітко виявити перехід між p- та n- легованими структурою, що внаслідок зменшення структур є більш важкою задачею. Електрохімічне дослідження швидкості травлення структур з різною провідністю у розчинах плавикової та нітратної кислоти дозволить більш чітко зрозуміти природу процесу, та допоможе виявити найбільш вигідні умови для проведення процесу на більш складних структурах, що використовуються в наш час.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами науково-дослідних робіт ТОВ «Реатісс».

Мета і задачі дослідження: Науково обґрунтувати і електрохімічно дослідити вплив різної інтенсивності освітлення на швидкість травлення структур з електронною і дірковою провідністю, що є кремнієвою пластинкою, у плавиковій та нітратній кислоті, та забезпечення можливості застосування отриманих даних на реальних мікросхемах для виявлення найкращого режиму проявлення p-n переходів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- Оцінити сучасне положення проблеми травлення кремнію у плавиковій та нітратній кислоти.
- Отримання вольт-амперної характеристики у суміші розчинів плавикової і нітратної кислоти з різними співвідношеннями компонентів.
- Отримання вольт-амперної характеристики при різній ступені освітленості видимого світла та у темряві.
- Отримання вольт-амперної характеристики у реверсному режимі подачі напруги для визначення ефекту травлення у розчинах певної концентрації.
- Побудування кривих залежності швидкості травлення елементів з різною провідністю від інтенсивності освітлення, напруги і струму.

Об’єкт дослідження – пластинка кремнію, що легована елементами третьої та п’ятої групи таблиці Менделєєва, для створення структур з різною провідністю.

Предмет дослідження – електрохімічне дослідження процесу проявлення зон з електронною і дірковою провідністю у розчинах плавикової і нітратної кислоти при різній інтенсивності освітлення.

Методи досліджень:

- Вольтамперометрія (для наукового обґрунтування процесу)

- Використання люксметру (для визначення інтенсивності освітлення у процесі травлення)
- Оптична мікроскопія (для встановлення зон травлення на зразку і візуальної оцінки інтенсивності процесу)
- Електронна мікроскопія (для більш детального встановлення структури кремнію при травленні, та для визначення інтенсивності травлення малих структур)
- Електродисперсійна рентгенівська спектроскопія (для встановлення складу структур, що отпримані у процесі досліджень)

Наукова новизна отриманих результатів:

- Встановлення залежності інтенсивності травлення від ступеню освітленості.
- Встановлення залежності інтенсивності травлення від концентрації компонентів травника.
- Встановлення залежності від режиму подачі напруги (прямий і реверсивний).

Практична новизна отриманих результатів:

- Визначення інтенсивності освітлення для забезпечення найбільшого фотоефекту в процесі травлення.
- Визначення оптимальної концентрації розчину травника для досягнення потрібного ефекту при різних умовах.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Основні відомості про кремній

Кремній (*Si*) – один з найбільш поширених у земній корі елементів. Він становить 27 % по масі земної кори, що може бути досліджена. Кремній займає друге місце за поширеністю у земній корі після кисню. Природний кремній складається з суміші трьох стабільних нуклідів з масовими числами 28 (переважає в суміші, його в ній 92,27% по масі), 29 (4,68%) і 30 (3,05%). Конфігурація зовнішнього електронного шару атома кремнію у не збудженому стані 3s2p2. В сполуках зазвичай проявляє ступінь окислення +4 (валентність IV) і дуже рідко +3, +2 і +1 (валентності відповідно III, II і I). У періодичної системі Менделєєва кремній розташований в групі IVA (в групі вуглецю), в третьому періоді. У природі кремній зустрічається тільки у вигляді діоксиду кремнію SiO_2, що називають також кремнієвим ангідридом або кремнеземом, та у вигляді солей кремнієвих кислот (силікатів). Найбільшого поширення у природі набули алюмосилікати. До них відносяться польові шпати, слюди, каолін та інші. Як і вуглець, кремній входить до складу всіх органічних речовин та є найважливішим елементом рослинного і тваринного царства, кремній – головний елемент в царстві мінералів і гірських порід. У більшості організмів вміст кремнію дуже невелика. Однак деякі морські організми накопичують великі кількості кремнію. Багато кремнію з рослин містять діатомові водорості, з тварин - радіолярії, кремнієві губки [1].

Кремній утворює темно-сірі кристали з металевим блиском, що мають кубічні гранецентровані гратки як у алмазу з періодом а = 5,431Å, щільністю 2,33 г/см^3. При дуже високому тиску отримана нова (гексагональна) модифікація з щільністю 2,55 г/см^3. Кремній - напівпровідник, що знаходить

все більше областей застосування. Електричні властивості кремнію дуже сильно залежать від домішок [2].

Близько вісімдесяти відсотків кремнію, що переробляється щороку, виробляється у вигляді феросиліцію для використання у виробництві заліза та сталі. Феросиліцій може містити від 15 до 90 відсотків кремнію, залежно від потреб плавильної фабрики. Сплав заліза та кремнію виробляється у заглибленій електродуговій печі шляхом відновлювальної плавки. Багата на кремній руда та металургійне вугілля (джерело вуглецю), подрібнюються та завантажуються в піч разом із брухтом заліза. При температурі понад 1900°C, вуглець реагує з киснем, який присутній в руді, утворюючи газ окису вуглецю. Тим часом залишок заліза та кремнію об'єднуються для отримання розплавленого феросиліцію, який можна зібрати. Вистигнувши та затвердівши, феросиліцій може потім транспортуватися та використовуватися безпосередньо у виробництві заліза та сталі. Той самий метод, без включення заліза, застосовується для одержання кремнію металургійного класу, що має чистоту більше 99 відсотків. Металургійний кремній також використовується при виплавці сталі, а також у виробництві алюмінієвих литих сплавів та силанових хімікатів. Металургійний кремній класифікується за рівнем домішок заліза, алюмінію та кальцію, присутніх у сплаві. Наприклад, 553 металевий кремній містить менше 0,5 відсотка кожного заліза та алюмінію та менше 0,3 відсотка кальцію. Щорічно у світі виробляється близько 8 мільйонів метричних тон феросиліцію, причому на Китай припадає близько 70 відсотків від загальної кількості. Щорічно виробляється додатково 2,6 мільйона метричних тон металургійного кремнію - або близько 20 відсотків від загальної кількості очищеного кремнію. На Китай знову припадає близько 80 відсотків цього виробництва. Несподіванкою для багатьох є те, що сонячні та електронні сорти кремнію становлять лише невелику кількість (менше двох відсотків) усього виробництва очищеного кремнію. Для модернізації до кремнієвого металу

сонячного класу (полікремній) чистота повинна зрости до 99,9999% (6N) чистого кремнію. Це робиться одним із трьох методів: процес Сіменса, у реакторі з псевдозрідженим шаром та за допомогою модернізованої технологія кремнієвого металургійного класу . Найпоширенішим з цих трьох методів є процес Сіменса. У 2013 році було вироблено двісті тридцять тисяч тон полікремнію. Нарешті, щоб зробити кремній, що буде придатним для напівпровідникової промисловості та певних фотоелектричних технологій, полікремній повинен бути перетворений на надчистий монокристалічний кремній за допомогою процесу Чохральського. Для цього полікремній плавлять у тиглі при 1425°C в інертній атмосфері. Потім закріплений на стрижні кристал занурюють у розплавлений метал і повільно обертають і виймають, даючи кремнію час вирости на основі. Отриманий продукт являє собою стрижень з монокристалічного металевого кремнію, який може досягати 99,999 (11N) відсотків чистоти. Монокристалічний стрижень можна доставити клієнтам як є, або нарізати та відполірувати або текстурувати для конкретних користувачів [3].

Кремній має різноманітні області застосування. У металургії він використовується для видалення розчиненого в розплавлених металах кисню (розкислення). Він також є складовою частиною великого числа сплавів заліза і кольорових металів. Зазвичай кремній надає сплавам підвищену стійкість до корозії, покращує їх ливарні властивості і підвищує механічну міцність, однак при більшому його вмісту у сплаві, кремній може викликати крихкість. Найбільше значення мають залізні, мідні та алюмінієві сплави, що містять кремній. Все більша кількість таких сплавів йде на синтез кремнійорганічних сполук і силіцидів. Силікати знаходять широке застосування як будівельні матеріали. Широко відомий силікатний клей, переважно застосовується для склеювання паперу. Останнім часом дуже широко застосовуються полімери на основі кремнію - силікони. Кремнійорганічні матеріали характеризуються високою зносостійкістю і

широко використовуються на практиці в якості силіконових клеїв, каучуків, лаків. Промисловістю випускаються кремнієві фільтри для очищення води. Деякі види кремнію мають надзвичайне забарвлення, що дозволяє їх використовувати як прикраси. Але найбільшу цікавість з усього вищезгаданого, кремній має саме з огляду застосування у мікроелектроніці. Унікальне поєднання придатною для виготовлення напівпровідникових приладів ширини забороненої зони кремнію, відмінних діелектричних і технологічних властивостей і стабільності його оксиду, великих природних запасів цього матеріалу вказує на те, що в доступному для огляду майбутньому жоден інший напівпровідниковий матеріал не зможе претендувати на заміну кремнію при виготовленні інтегральних схем [4].

Властивості монокристалічного нелегованого кремнію представлені у таблиці 1.1

Таблиця 1.1 – Властивості напівпровідникового кристалічного кремнію [4]

Параметр	Числове значення
1	2
Число атомів в 1 $см^3$ при 298К	$4,99 \cdot 10^{22}$
Густина при 298К, $г/см^3$	2,3290
Температура плавлення, ◦С	1417
Питома теплоємність при 298 К, (Дж/ г·◦С)	0,75
Коефіцієнт теплопровідності, Вт /(см·°С)	1,2
Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $°C^{-1}$	$+4,2 \cdot 10^{-6}$
Відносна діелектрична проникність	11,7
Робота виходу, еВ	4,8
Ширина забороненої зони при 300К, еВ	1,11
Ефективна маса електронів, відн.од.	0,33
Рухливість μ_e електронів при 300К, $см^2 \cdot (В^{-1} \cdot с^{-1})$	1400
Ефективна маса дірок, відн.од.	0,55

Продовження таблиці 1.1

1	2
Рухливість $\mu_д$ дірок при 300К, $см^2 \cdot (В^{-1} \cdot с^{-1})$	500
Питомий об'ємний опір(власний) ρ при 300 К, Ом·см	$2{,}3 \cdot 10^5$
Концентрація власних носіїв, $см^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$

1.2 Напівпровідні властивості кремнію

Основою інтегральних схем є напівпровідникові матеріали. За електрофізичними властивостями речовини і матеріали поділяють на три класи: метали, напівпровідники і діелектрики . У металів питомий опір ρ, при кімнатній температурі – в межах від 10^{-6} до 10^{-4} Ом·см. Наприклад, питомий опір срібла становить $1.58 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, сплаву ніхрому – $1.05 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Речовини з питомим опором від 10^{-4} до 1010 Ом · см відносять до напівпровідників, з питомим опором більше 1010 Ом · см – до діелектриків. Так, питомий опір нелегованого германію становить 47 Ом · см. Зі збільшенням концентрації домішок він зменшується до 10^{-4} Ом · см. Якісною ознакою, який вирізняє метали від напівпровідників і діелектриків, є різна залежність питомого опору від температури. У металів з ростом температури питомий опір збільшується, а у напівпровідників і діелектриків він навпаки зменшується. Для питомої провідності $\sigma = 1 / \rho$ залежність зворотна. При підвищеній температурі напівпровідник може вироджуватися, і тоді він поводиться як метал. Якісної відмінності між діелектриками і напівпровідниками немає. Отже, напівпровідники – це зазвичай тверді

речовини, що мають при кімнатній температурі питомий опір в межах від 10^{-4} до 1010 Ом · см, який з ростом температури, як правило, зменшується, а з її зниженням - збільшується. Питомий опір напівпровідника сильно залежить від досконалості його кристалічної структури, виду і кількості домішок в ньому, освітлення, температури, тиску, радіації. Якщо казати про кристалічну структуру напівпровідників, то найбільше практичне значення набули напівпровідники, що вирощені у вигляді монокристалів. З широкого різноманіття кристалічних структур більшість важливих напівпровідників утворюють з правильних тетраедрів кубічні гранецентровані гратки: елементні – гратки алмазу, більшість бінарних сполуки $A^{III}B^{V}$ - грати сфалериту (цинкової обманки). Кремній, як вже було згадано, має алмазоподібну кристалічну решітку, яка може бути представлена як дві гранецентровані кубічні решітки, які зміщені відносно одна одної на 1/4 великої діагоналі куба. Параметр решітки куба *a* дорівнює 0,54 нм (довжина ребра куба), а відстань між двома найближчими сусідніми атомами становить 0,23 нм. Кожен атом пов'язаний з чотирма найближчими сусідами ковалентними зв'язками, розташованими по відношенню до цього атому в вершинах правильного тетраедра (рис. 1.1) [5].

Рисунок 1.1 Схематичне зображення кристалічної решітки кремнію[5]

У кубічної решітці кремнію зручно виділити найбільш характерні площині і напрямки (рис. 1.2). Якщо в початок координат помістити куб з ребрами, що відсікають поодинокі відрізки по осях координат, то площини, що утворюють грані куба, матимуть координату по одній з осей, наприклад x, рівну 1, а іншим площинам вони будуть паралельні. Зворотні величини відрізків, що відсікаються площинами по осях координат, для цієї кристалографічної площині будуть 1, 0, 0 (рис. 1.2, а). Це і є індекси Міллера для граней куба. Відповідно для діагональної площині куба (рис. 1.2, б) ці індекси будуть 1, 1, 0, а для площин, що відтинають поодинокі відрізки по всім трьом координатам (рис. 1.2, в) - 1, 1, 1 [5].

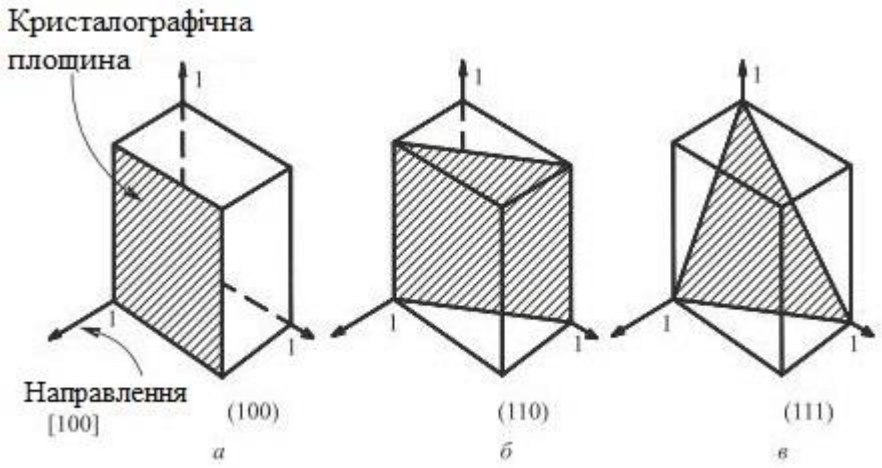


Рисунок 1.2 – Схематичне представлення площин з різними індексами Міллєра в кубічній решітці [5].

Для позначення одиничної площини її індекси поміщають в круглі дужки: (100), (110), (111). Якщо ж мова йде про систему кристалографічна еквівалентних площин, то використовуються фігурні дужки: {100}, {110}, {111}. Три зазначених площини і напрямки є найбільш важливими в кристалі кремнію і в основному використовуються у виробництві кремнієвих інтегральних мікросхем. Багато технологічних процесів протікають по різному при різних кристалографічних орієнтаціях поверхні кремнієвої

пластини. Для біполярних інтегральних мікросхем зазвичай використовується орієнтація поверхні паралельно (111), для польових транзисторів кращою ж є орієнтація поверхні по площині (100). У кристалічній решітці напівпровідників атоми пов'язані двохелектронними ковалентними (елементні напівпровідники) або малополярними (бінарні сполуки) зв'язками. В металах енергія, необхідна для переходу електрона з валентного металевого зв'язку в міжвузловий простір решітки, близька до енергії теплових коливань, близько 0,03 еВ, або менше її. Наявність великої кількості мало пов'язаних електронів в міжвузловому просторі кристалічної решітки забезпечує високу електропровідність металів. У напівпровідників є власна провідність. На відміну від металів енергія переходу у міжвузловий простів переходу електрона в багато разів більше,і складає до декількох електронвольт. Тому подібні переходи електронів в напівпровідниках за рахунок теплових коливань решітки значно менш імовірні, ніж в металах. Їх число швидко зростає з температурою, забезпечуючи так звану власну провідність напівпровідника. Однак, це справедливо лише для надчистих напівпровідників з вмістом домішок менш 10^{-6} – 10^{-8} % і з ідеальною структурою кристалічної решітки [5].

1.3 Енергетичні зони напівпровідників

У фізиці для характеристики енергетичних рівнів електронів атомів твердого тіла використовується зонна теорія. Як відомо, електрони атомів, в тому числі зовнішні, валентні електрони, мають певні енергетичні рівні, обумовлені конкретним набором чотирьох квантових чисел: n, l, m, s. При збудженні електрона його перехід на інший енергетичний рівень, дозволений набором квантових чисел, можливий, згідно з принципом Паулі, якщо цей рівень вільний, тобто не зайнятий іншим електроном. У твердому тілі

енергетичні рівні однотипних електронів (s–, p–, d–електрони) утворюють енергетичні зони. У збудженому стані (температура абсолютного нуля, ідеальна кристалічна решітка) всі валентні електрони беруть участь у формуванні валентних зв'язків, утворюючи валентну зону з її верхнім енергетичним рівнем E_V. Вільні енергетичні рівні, на які можуть переходити збуджені електрони, утворюють зону провідності з нижнім енергетичним рівнем E_c. Енергію рівнів прийнято виражати в електронвольтах. Електронвольт - це енергія, яку набуває частинка з елементарним зарядом електрона e, проходячи різницю потенціалів 1 В: 1 еВ = eU = 1,602·10-19 (А·с) ·1 (В) = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж. В металах додаткові дозволені енергетичні рівні для збуджених електронів атомів близькі до їх рівнів в збудженому стані. Часто в металах валентна енергетична зона і зона провідності для збуджених, вільних електронів перекриваються. Тому навіть при дуже низьких температурах електрони можуть легко переміщатися [6].

У атомів напівпровідників вільні дозволені енергетичні рівні для збуджених електронів помітно відрізняються від їх рівнів в збудженому стані. Між валентною зоною E_V і зоною провідності для збуджених електронів E_C виникає енергетичний проміжок - заборонена зона: $\Delta E_g = E_C - E_V$ (рис. 1.3) . У цій зоні для електронів немає дозволених енергетичних рівнів з потрібним набором квантових чисел. Однак, згідно зі статистикою Фермі-Дірака для невиродженого напівпровідника енергетичний рівень Фермі E_F, що представляє електрохімічний потенціал електронів, розташований в забороненій зоні, де електрони перебувати не можуть. Це тому, що він лише умовно виражає щільність і усереднену енергію квантових станів електронів, які в дійсності зосереджені в зоні провідності і у валентній зоні напівпровідника. Ширина забороненої зони залежить від природи напівпровідника і може змінюватися від часток до декількох еВ. З ростом температури вона зменшується за рівнянням (еВ) [6] :

$$\Delta E_g = E_C - E_V = \Delta E_{g0} - \alpha T^2 / (T + A), \qquad (1.1)$$

де ΔE_{g0} - ширина забороненої зони напівпровідника при Т = 0 К; α - температурний коефіцієнт, $\alpha = d\Delta E_g / dT \approx (5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}$ еВ / К; А - постійна, яка залежить від природи напівпровідника. Для германію, кремнію і арсеніду галію ΔE_{g0} відповідно дорівнює 0,744 , 1,17 і 1,52 еВ; α – 0,477, 0,473 і 0,540 МеВ / К; постійна А - 235, 636 і 204 К [6].

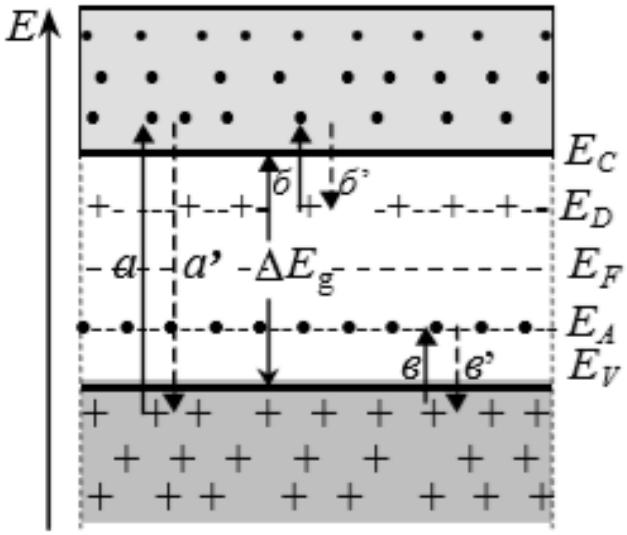


Рисунок 1.3 - Схема енергетичних зон напівпровідника [6].

E_C – нижній енергетичний рівень зони провідності; E_V – верхній енергетичний рівень валентної зони; E_D – енергетичний рівень донорної домішки; E_A – енергетичний рівень акцепторної домішки; E_F – енергетичний рівень Фермі; ΔE_g – ширина забороненої зони.

Переходи електронів: а и а′ – з валентної зони напівпровідника в зону його провідності і навпаки; б и б ′ – з рівня E_D в зону його провідності і навпаки; в и в ′ – з валентної зони на рівень E_A і навпаки.

Потрібно розрізняти три процеси електропровідності в напівпровідниках:

1) Власна провідність, в якій приймає участь однакове число електронів і дірок, обидва роди носіїв створюються шляхом переходу електронів з валентної зони в зону провідності.
2) Електрона провідність, або провідність n–типу; приймають участь лише електрони, що переодять в зону провідності, що розташовані поблизу краю донорних рівнів;
3) Діркова провідність, або провідність p–типу; приймають участі лише дірки, що утворилися при переходах електронів з валентної зони на прилеглих акцепторних рівнях.

Усі три процеси проходять одночасно, але один з трьох процесів виконує головну роль, і тоді, в залежності від природи переважаючого механізму електропровідності провідник називають відповідно або власним напівпровідником, або напівпровідником n – або p – типу [7].

1.4 Легуючі домішки напівпровідників

Зазвичай напівпровідники для створення певного типу провідності легують, тобто вводять в них спеціальні легуючі домішки. Це можуть бути донорні домішки D, наприклад, атоми миш'яку або фосфору. Вони мають не чотири, як у кремнію, а п'ять валентних електронів. Розглянемо спочатку випадок атома кремнію, заміщеного атомом з п’ятого стовпця періодичної таблиці, наприклад, фосфору, як показано на рис. 1.4(а). Атом фосфору має на зовнішній орбіті більше електронів. Для заміни атома кремнію в решітці він використовуватиме чотири електрони для формування чотирьох ковалентних зв’язків з чотирма сусідніми атомами кремнію, як показано на малюнку. П’ятий електрон фосфору легко вивільняється тепловою енергією, завдяки якій він стає вільним електроном. Цей електрон не можна відрізнити від вільних електронів, що утворюються при розриві ковалентного зв’язку.

Тому заміна атома кремнію атомом фосфору виробляє вільний електрон, збільшуючи концентрацію вільних електронів n_0. Цей процес називається легуванням n-типу. Протилежний випадок - наявність акцепторної домішки А, це також називають легуванням р – типу, коли ряд атомів кремнію замінюється атомами з третього стовпця періодичної таблиці, наприклад, атомами індію або бору. Атоми у зовнішній оболонці мають три електрони, які взяті для створення трьох ковалентних зв'язків із сусіднім атомом кремнію. Оскільки атому бору не вистачає електрону для створення четвертого ковалентного зв'язку , атоми бору захоплюватимуть термічно генеровані вільні електрони (породжені розривом ковалентних зв'язків атомів кремнію), створюючи фактично надлишкові отвори як позитивний рухливий заряд, що також називають позонами. Атоми бору, які приймають електрони для завершення своєї ковалентної структури зв'язку з сусідніми атомами кремнію, стають негативно зарядженими іонами, тобто нерухомими зарядами, аналогічними позитивно зарядженим атомам донора у випадку легування n – типу [8].

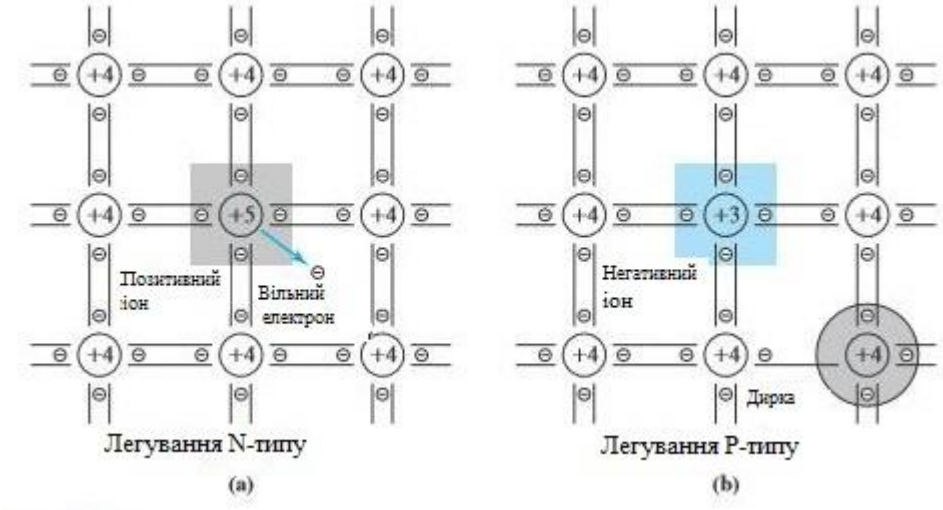


Рисунок 1.4 – Ефекти легування атомами n – типу (а) і р – типу (б) [8].

1.5 Технології легування

Існує два основних способи введення легуючих домішок у напівпровідник: дифузійно і за допомогою іонної імплантації.

1.5.1 Дифузія

Тепловий випадковий рух частинок змушує їх ефективно рухатися з областей з більшою концентрацією частинок до областей з їх нижчою концентрацією. Тенденція дифузії полягає у досягненні рівномірної концентрації частинок в усьому просторі. Дифузія не обмежується лише газовим середовищем; явище дифузії спостерігається і в рідинах, і в твердих тілах, хоча зазвичай, щоб чітко спостерігати дифузію атомів в твердих тілах необхідна дуже висока температура. Кристал напівпровідника повинен бути нагрітий до температури близько 1000 °С, щоб достатня кількість атомів напівпровідника вивільнилася з їх кристалічних граток, як показано на рис. 1.5. Атоми напівпровідника, які залишають свої кристалічні гратки, називаються проміжними, тоді як порожні позиції, називаються вакансіями. Легуючі атоми на поверхні напівпровідника, можуть дифундувати у напівпровідник при досягнені вищевказаної температури та розміщуватись у створених вакансіях. За допомогою дифузії при високій температурі легований напівпровідниковий шар може мати бажану глибину, довжину та ширину. Дифузія акцепторів в субстрат n-типу або донори в субстрат p - типу створює p – n – переходи, які оточують леговані ділянки, створені дифузією. Припустимо, що концентрація атомів донора в субстраті типу n становить $N_D = 1016$ см $^{-3}$, як показано на рис. 1.5 суцільною лінією. Концентрація донорів рівномірна у всьому субстраті, оскільки це легування проводиться під час вирощування кристалічного субстрату. Для створення області P-типу здійснюється дифузія бору. Дифузія бору створить буде

неоднорідною, оскільки більшість атомів бору, включені дифузією в кремній, залишаться на поверхні; заглиблюючись у субстрат, спостерігається менша концентрація атомів бору (пунктирна лінія на рис. 1.5). Якщо досягається більш висока концентрація атомів бору на поверхні (скажімо N_A = 1018 см $^{-3}$), то леговані атоми акцепторного типу будуть переважати, і поверхня кремнію буде Р-типу. На рисунку 4 також можна побачити, що існує точка $N_A = N_D$. Цю точку називають переходом p – n — з одної сторони напівпровідник p - типу, тоді як з іншого боку – n – типу [8].

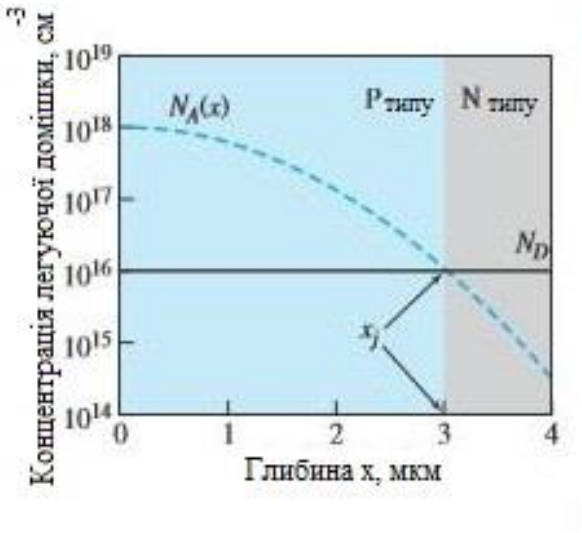


Рисунок 1.5 – Створення p – n –переходу за допомогою дифузійного методу [8].

1.5.2 Іонна імплантація

Іонна імплантація має набагато кращий контроль над процесом легування, ніж процес дифузії. Наприклад, іонна імплантація може самостійно контролювати як концентрацію легуючого елементу, так і глибину переходу. Концентрація легуючого агенту може контролюватися комбінацією струму іонного променю струму і часу процесу, а глибина переходу може управлятися іонної енергією. Іонна імплантація дозволяє

проводити легування субстрату з широким діапазоном концентрації донорів і акцепторів, від 10^{11} до 10^{17} атомів/см^2. Процес дифузії є високотемпературним процесом і вимагає твердих масок з двоокису кремнію. Перед процесом дифузії необхідно створити товстий шар оксиду, а потім стравити необхідні зони, які мають бути леговані. Процес іонної імплантації проводиться за кімнатної температури, і потребує лише шару фоторезисту , який може блокувати іони. Товщина фоторезисту може визначатися видом фонів і їх іонною енергією. Тому, у порівнянні з дифузійними процесами, іонна імплантація має меншу вартість, оскільки вона не потребує додаткового росту оксиду або додаткових процесів травлення. Масовий аналізатор вибирає саме ті види іонів, які необхідно впровадити в структуру і генерує дуже чистий іонний промінь. Процес іонної імплантації завжди виконується у глибокому вакуумі, що є за своєю сутністю чистим середовищем. Іонна імплантація є анізотропним процесом, і легуючі іони імплантуються в кремній головним чином у вертикальному напрямку, тоді як дифузія є ізотропним процесом (рис. 1.6). Крім цього легуюча зона дуже чітко відображає зону, яка позначено маскою фоторезисту, тоді як зона, створена дифузією є більше ніж та, що була визначена твердою маскою, що свідчить про боковий ефект. Чим менші розміри структур, тим менш придатним є дифузійний процес [9].

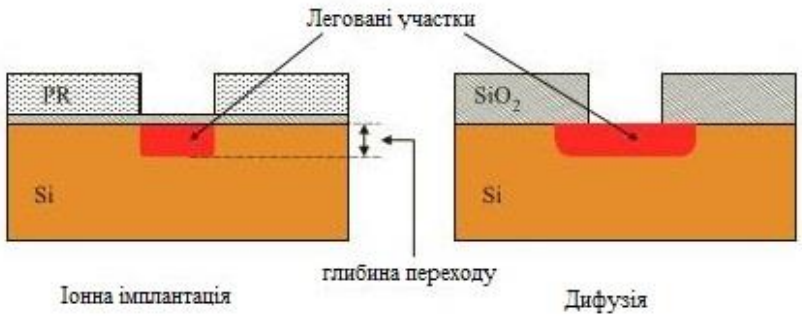


Рисунок 1.6 – Порівняння процесу іонної імплантації і дифузії для створення p-n – переходу [9].

1.6 Фоточутливість напівпровідників

Генерація носіїв заряду напівпровідників при освітлені зазвичай відбувається двома шляхами. По-перше, це міжзонна біполярна генерація електронної пари, що відбувається через збудження власних атомів напівпровідників з переходом електронів від валентної зони до зони провідності. По-друге, це монополярна іонізація донора легуючих атомів з переходом електронів з їх рівнів до зони провідності або іонізації атомів напівпровідників з переходом валентних електронів до катіонів акцепторних домішок. Це називається домішковою провідністю. Пряма міжзонна генерація пари електрон-дірка починається з довжини хвилі випромінювання λ_{rb} (rb – red bound - червоної межі), енергія якої достатня для збудження власних атомів напівпровідників. Вона залежить від ширини забороненої зони ΔE_g (мкм)[10].

$$\lambda_{rb} = c/\nu = ch/h\nu = 1.24/h\nu = 1.24 \text{ (мкм·эВ)}/\Delta E_g \text{ (эВ)}, \qquad (1.2)$$

де ν – частота випромінення, c^{-1}; c – швидкість світла, c = 3,00·1014 мкм/с; h – постійна Планка. Для германію, кремнію и арсеніду галію при 300 К λ_{rb} складає відповідно 1,8; 1,11; 0,873 мкм.

Фотони з довжинами хвиль $\lambda > \lambda_{rb}$, тобто з енергією квантів hν, меншою за ширину забороненої зони ΔE_g, пари електрон - дірка не утворюються. Вони тільки нагрівають напівпровідник, якщо закінчено домішкове збудження. Останнє значно менше, ніж ΔE_g і близьке до енергії іонізації атомів домішок E_d, тобто близько 0.03 - 0.1 еВ (λ_{rb} около 100 -10 мкм). Крім того, внесок домішкової генерації у збільшення концентрації носіїв заряду зазвичай дуже малий, так як при температурі близько 300 К в напівпровідниках n- типу всі донори, як правило, повністю іонізовані, тоді як в напівпровідниках р-типу всі акцептори вже набули заряд. Фотони з більшою енергією, ніж ΔE_g, але не більше (2 – 3) ΔE_g , дають внесок у

фотоефект рівний тільки ΔE_g. Решта енергії фотону переходить у теплову енергію. Таким чином, максимальний коефіцієнт використання поглиненого випромінювання, тобто квантовий вихід η близький до 1, буде спостерігатися, коли довжина хвилі випромінювання буде трохи менше, ніж λ_{rb} або $h\nu \geq \Delta E_g$ [11].

Квантовий вихід η – це відношення числа генерованих світлом електронів Δn і дірок Δp до числа поглинених фотонів N: $\eta = (\Delta n + \Delta p) / N$. Він може складати і більше одиниці, коли енергія фотонів світла більше (2 – 3) ΔE_g. Це перевищення квантового виходу зазвичай обумовлено ударною іонізацією, тобто додатковою іонізацією атомів напівпровідника або домішок при зіткненні з ними досить енергійних носіїв заряду, що генеровані квантами світла високої енергії [12].

1.7 Фотопровідність напівпровідників

Вона характеризується утворенням помітної надлишкової концентрації носіїв заряду. При біполярній світловій генерації пар електрон-дірка в легованому напівпровіднику відносні зміни концентрації електронів і дірок сильно відрізняються. Так, при освітлені донорного напівпровіднику наприклад германію n - типу з $n = 1{,}00 \cdot 1016$ см$^{-3}$ і $p = n_i^2 / n = (2.4 \cdot 1013)^2 / 1016 = 6 \cdot 1010$ см$^{-3}$, генерація у вигляді пар 1014 см$^{-3}$ електронів і дірок приводить до збільшення концентрації не основних носіїв заряду – дірок – більш ніж у 1000 разів. При цьому концентрація основних носіїв заряду – електронів – збільшується лише до $1{,}01 \cdot 1016$ см$^{-3}$, тобто практично не змінюється. Генерація світлом надлишкових електронів і дірок в одиницю часу буде визначатися кількістю поглинених квантів світла з $h\nu \geq \Delta E_g$[6]:

$$G^{*} = \eta\alpha\Phi = \eta\alpha\,(1 - l)\,P_{ф}/(h\nu S), \qquad (1.3)$$

де η– квантовий вихід; α – лінійний коефіцієнт поглинання , 1/см; $\alpha = \varepsilon\,\nu/c$, де ε – показник поглинення, що залежить від властивостей речовини і частоти випромінювання; ν – частота випромінювання, c – швидкість світла; Ф – густина потоку фотонів, що поглинені напівпровідником; $P_{ф}$ – потужність падаючого випромінювання, l – частина втрат (l от loss – втрата) випромінювання при його віддзеркалюванні від поверхні напівпровідника , при поглинання в просвітлюю чому або іншому покритті напівпровідника (металі, оксиді) або того, що пройшло крізь напівпровідник; S – площа [6].

1.8 Роль металізації в інтегральних схемах

В останні роки основну увагу розробників інтегральних схем концентруються на розвитку КМОН – технології, вдосконаленню і створенню нових мікропроцесорів, освоєнню технології багатошарових трьохмерніх надвеликих інтегральних схемах. Розробка інтегральних схем супроводжується безперервним збільшенням числа шарів, що використовуються, зменшенням глибини p – n – переходів, ширини ліній і товщини підзатворного діелектрику. Однак, освоєння промислових ІС з елементами субмікронних розмірів неможливо без рішення проблеми металізації в них. Зі збільшенням ступеню інтеграції ІС роль металізації значно збільшується, через те що вона займає більшу площу і впливає на основні параметри схем, а саме : площа робочої поверні кристалу, швидкодія, показник якості, надійність. Якщо зі зменшенням розмірів швидколія логічних елекментів зростає, то швидкодія міжз’єднань системи металізації зменшується через зменшення поперечного перерізу провідників міжз’єднань і послідовного збільшення опору, а також через зменшення відстані між прилеглими провідниками, яке заповнене дієлектриком і відповідного до

цього збільшення електричної ємності. В результаті, починаючи з певного рівня інтеграції ІС, затримки сигналів у міжз'єднаннях можуть бути більшими за затримку в самих логічних елементах [13].

Істотний вплив на параметри напівпровідникових приладівз субмікронними розмірами і інтегральних схем з високою ступенню інтеграції здійснюють омічні контакти. Зі збільшенням розмірів елементів інтегральних схем при розробленому рівні технології контактів значно збільшується перехідний опір омічних контактів. Зі зменшенням глибини пролягання p – n – переходів гостро стоїть також проблема створення непроникних контактів.

У теперішій час та у найближчій перспективі единим рішенням при створенні металізації у ІС вважають багаторівневу систему металізації. У таблиці 1.2 можно побачити, як з роками змінюється кількість рівнів металізації у надвеликих інтегральних схемах.

Таблиця 1.2 Дані про кореляцію кількості рівнів металізації надвеликих ІС з роком їх випуску у світі [14].

Рік випуску	2005	2007	2008	2012	2013	2016	2017	2019
Кількість рівнів металізації	11	11	12	12	13	13	14	14

1.9 Створення контакту метал-напівпровідник

Омічний контакт – це контакт між металом і напівпровідником, в якому не проявляється потенційний бар'єр на межі поділу; він є невід'ємною частиною будь-якого напівпровідникового приладу. Дослідження омічних

контактів почалися ~ 70 років тому, коли було помічено, що на межі Ni – CdS існує потенційний бар'єр, а на межі Al – CdS його немає, і Шотткі (німецький фізик) припустив, що бар'єр не утворюється, коли робота виходу електрона з металу Φ_m менше енергії спорідненості до електрону напівпровідника X_s. У 40-50-х роках XX століття, коли отримали розвиток напівпровідники $A^{III}B^{V}$ виявили, що наявність бар'єру часто обумовлена не роботою виходу електрона з металу, а щільністю і енергетичним розподілом поверхневих станів напівпровідника, які, можуть утворюватися через наявність на поверхні напівпровідника сторонніх атомів, наприклад атомів кисню. Омічний контакт характеризується лінійною і симетричною ВАХ, якщо ж ВАХ асиметрична і нелінійна то контакт є випрямляючим (наприклад є контакт з бар'єром Шотткі, на основі якого створений діод Шотткі) [15].

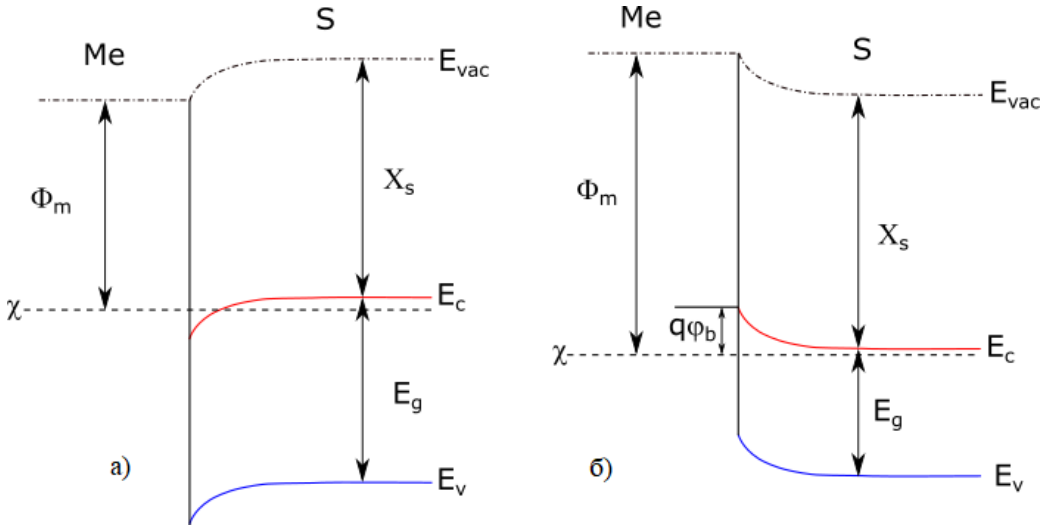


Рисунок 1.7 – Енергетична діаграма контакту між металом і напівпровідником n-типу при відсутності поверхневої густини станів (а) і контакт Шотткі при наявності бар'єру (б) [14]

Це тісно пов'язано з робочою функцією металу, що була згадана вище. Принципова діаграма енергетичної смуги в умовах рівноваги металу в вільному просторі наведена на рисунку 1.8. Різниця в енергії між рівнем вакууму та рівнем Фермі відома як робоча функція металу. Робоча функція, φ_m, визначається як мінімальна кінетична енергія, необхідна для виходу

електрона з поверхні металу (або рівня Фермі) у вільний простір при T = 0 K [15].

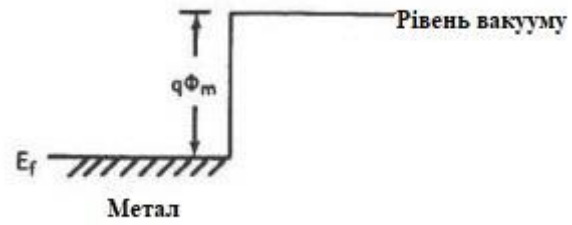


Рисунок 1.8. – Діаграма енергетичної смуги на межі розділу метал-вакуум: φ_m – це функція роботи металу, а E_f – рівень Фермі [15].

Імовірність виходу електрона з поверхні металу в вакуум залежить від швидкості руху електронів, перпендикулярних поверхні металу. Мінімальна кінетична енергія, необхідна для виходу електрона з поверхні металу у вакуум, становить

$$\frac{1}{2}(m_0 v_1^2) \geq q\phi_m \tag{1.4}$$

де v_1- швидкість електрона до поверхні металу, а m_0 - маса вільного електрона.

Ефект Шотткі, або ефект зниження зображення, виникає, коли зовнішнє електричне поле прикладене до поверхні металу. Щоб зрозуміти ефект Шотткі, розглянемо діаграму енергетичних зон, зображену на рисунку 1.9 [16].

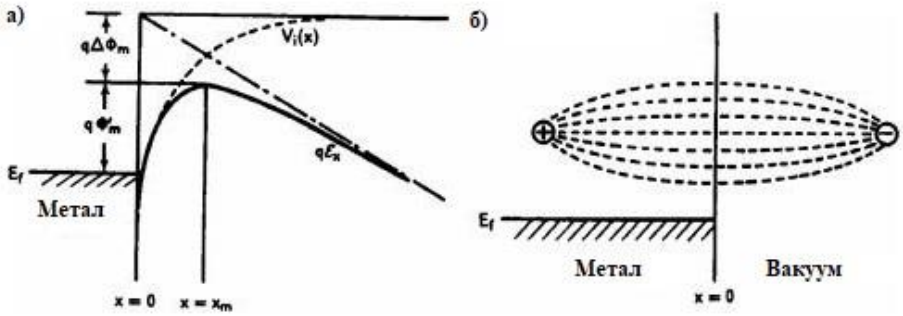


Рисунок 1.9 - Ефект Шотткі (або зниження зображення) на межі розділу метал-вакуум при наявності прикладеного електричного поля [16]:
(a) діаграма енергетичної смуги, що показує прикладене поле (g_x), потенціал зображення $V_i(x)$ та потенціал зниження зображення $\Delta\phi_m$;
(b) індукований заряд зображення (позитивний) всередині металу.

Коли електричне поле прикладене до поверхні металу, електрони, що виходять з поверхні металу, будуть відчувати дві зовнішні сили: силу зображення, що виникає від кулонівської сили притягання в результаті дії позитивних зарядів зображення, індукованих всередині металу витікаючими електронами, і силу Лоренца внаслідок прикладання електричного поля. Заряди позитивного зображення створюють кулонівську силу тяжіння, яка прагне втягнути електрони, що виходять, назад у метал. Силу зображення можна виразити за допомогою формули [16]:

$$F_i = \frac{q^2}{16\pi\varepsilon_0 x^2} \tag{1.5}$$

де x - відстань від поверхні металу. Потенційна енергія, пов'язана з цією силою зображення, задається формулою:

$$V_i(x) = -\int_{\infty}^{x} F_i dx = -\frac{q^2}{16\pi\varepsilon_0 x} \tag{1.6}$$

Таблиця 1.3 – Функція роботи металу для чистої металевої поверхні у вакуумі [15].

Метал	Робоча функція(еВ)	Метал	Робоча функція(еВ)	Метал	Робоча функція(еВ)
Ti, Al , Ta, Ag	4,33	Sn	4,4	Ir	5,3
Au,Pd	5,1	W,Mo,Sb	4,63	Tl	3,9
Pt	5,65	Ga,Cd	4,28	In	4,2
Cr,Hg	4,5	Ni	5,15	Zn	2,4
Mg	3,65	Rh	5,05	Fe	4,45
Cu	4,65	In	4,2	Mn	4,15
Si	4,85	Se	5,9	Co	5,0

Подальші дослідження проводилися в трьох напрямках. По-перше, проводилися технологічні роботи з метою зниження опору омічних контактів до такої міри, щоб вони не проявлялися у властивостях напівпровідникових приладів. Величини опору омічних контактів, наведені до одиниці площі, досягли $R_c = 10^{-6} - 10^{-8}$ Ом $\cdot$ см^2. Це здійснювалося або за рахунок зміни хімічного складу приконтактної області напівпровідника, або за рахунок додаткового легування. По-друге, вивчався склад фаз, що утворюється на межі метал - напівпровідник, методом рентгеноспектрального аналізу, хімічного аналізу, тунельної мікроскопії. На підставі цих досліджень було визначено оптимальний хімічний склад приконтактної області напівпровідника, що забезпечує мінімальний опір контакту. По-третє, були розроблені методи визначення опору омічного контакту, які часто становить малу частину загального опору структури [16]

Проте створення надійних структур метал-напівпровідник, хоч і вивчається кілька десятиліть, все ще є актуальними, бо досі не визначено

достеменно в результаті яких процесів бар’єр Шотткі необоротно переходить в омічний контакт. Діоди Шотткі широко використовуються для широкого спектру застосувань, таких як сонячні елементи, фотодетектори, польові транзистори з металевими затворами, польові транзистори, випрямлячі, варактори, стабілітрони, масиви транзисторної логіки Шотткі і різні інтегральні схеми. Наприклад, точне логарифмічне співвідношення, відображене вольт-амперною характеристикою діода Шотткі в умовах прямого зміщення протягом декількох десятиліть поточних змін, дає змогу використовувати його в ланцюгах логарифмічного перетворювача. Металевий напівпровідниковий діод Шотткі також може використовуватися як змінний конденсатор у параметричних ланцюгах для множення частоти. Бар'єрний сонячний елемент Шотткі може бути використаний як недорогий пристрій для перетворення фотоелектричної енергії для великого наземного виробництва електроенергії. Повідомлялося про високошвидкісні бар’єрні фотодіоди Шотткі, що охоплюють широкий діапазон довжин хвиль від ультрафіолету до видимого та до спектрального режиму середнього ІЧ-спектру, використовуючи різні контакти метал-напівпровідник. У цьому розділі описано кілька практичних застосувань бар'єрних діодів Шотткі [17].

Формування надійного омічного контакту між металом та напівпровідником є надзвичайно важливим процесом виготовлення високопродуктивних напівпровідникових приладів та інтегральних схем. У таблиці 1.4 наведено перелік металів, які використовуються для формування омічних контактів на різноманітних напівпровідниках. Міцні омічні контакти необхідні для того, щоб ефективно отримувати електричний струм і потужність з напівпровідникового приладу. Як було вказано раніше, омічним контактом називають неінжекторний контакт, у якому співвідношення струм-напруга (I – V) як в умовах зворотного, так і прямого зміщення є лінійним та симетричним. Однак насправді контакт вважається омічним, якщо падіння

напруги на межі розділу метал – напівпровідник невелике порівняно із падінням напруги на об'ємному напівпровіднику [16].

Таблиця 1.4 Метали для формування омічних контактів у різних напівпровідниках.

Напівпровідник	Метали
1	2
Ge (N)	Ag-Al-Sb, Al, Au, Bi, Ai-Au-P, Sb, Sn, Pb-Sn
Ge (P)	Ag-Al, Au, Cu, Ga, Ga-In, In, Al-Pd, Ni, Pt, Sn
Si (N)	Ag-Al, Al-Au, Au, Ni, Pt, Cu, In, Ge-Sn, Au-Sb, Al-Cu
Si (P)	Ag, Al, Al-Au, Au, Ni, Pt, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Al-Cu
GaAs (N)	Au-Ge (88%, 12%)-Ni, Ag-In (95%, 5%)-Ge, Ag-Sn
GaAs (P)	Au-Zn (84%, 16%), Ag-In-Zn, Ag-Zn
GaP (N)	Ag-Te-Ni, Al, Au-Si, Au-Sn, In-Sn
GaP (P)	Au-In, Au-Zn, Ga, In-Zn, Zn, Ag-Zn
GaAsP (N)	Au-Sn
GaAsP (P)	Au-Zn
GaAlAs (N)	Au-Ge-Ni
GaAlAs (P)	Au-Zn
InAs (N)	Au-Ge, Au-Sn-Ni, Sn
InGaAs (N)	Au-Ge, Ni
InGaAs (P)	Au-Zn, Ni
InP (N)	Au-Ge, In, Ni, Sn
InSb (N)	Au-Sn, Au-In, Ni, Sn
InSb (P)	Au-Ge
CdS (N)	Ag, Al, Au, Au-In, Ga, In, Ga-In
CdTe (N)	In
CdTe (P)	Au, In-Ni, Pt, Rh
ZnSe (N)	In, In-Ga, Pt, In-Hg

Продовження таблиці 1.4

1	2
SiC (N)	W, Ni
SiC (P)	Al-Si, Si, Ni
GaN (P)	Pd-Ni, Au-Ni
GaN (N)	Ti-Al, Ti-Al-Ni-Au

Омічні контакти можна охарактеризувати з точки зору питомого контактного опору R_c, який визначається як зворотне значення похідної щільності струму відносно прикладеної напруги. Вираз для питомого опору контакту, що оцінюється при нульовому зміщенні, дається формулою:

$$R_c = \left(\frac{dJ}{dV}\right)^{-1}\Big|_{V=0} \tag{1.7}$$

Рівняння (1.7) показує, що для досягнення малого питомого опору контакту висота бар'єру контакту метал-напівпровідник повинна бути якомога меншою. Невелике зменшення висоти бар’єру призведе до дуже великого зменшення питомого опору контакту в контакті Шотткі. Для омічного контакту на сильно легованому напівпровіднику процес випромінювання поля (тобто тунелювання) домінує в поточному транспорті [17].

1.10 Травлення кремнію у розчинах нітратної і плавикової кислоти

Процес хімічного травлення кремнію у сумішах плавикової і нітратної кислоти був вивчений Робінсоном і Шварцом [18 – 21].Встановлено, що процес хімічного травлення має електрохімічну природу. Розчинення напівпровідника відбувається локально на анодних ділянках, тоді як кількість

окисника на катодних ділянках зменшується. Сумарний анодний струм завжди дорівнює загальному катодному струму. Середня щільність анодного та катодного струму, розрахована на основі даних швидкості травлення, становить близько ампер на квадратний сантиметр. Швидкість травлення контролюється масопереносом іонних або молекулярних речовин в електроліті на поверхню напівпровідника. Травлення не обмежується подачею дірок або електронів на поверхню напівпровідника, насправді надлишок дірок і електронів утворюється на поверхні. Завдяки ефекту множення струму в анодній реакції, на поверхні напівпровідника утворюється рівна кількість надлишкових дірок та електронів. Ці надлишкові дірки та електрони змінюють ту частину вимірюваного електродного потенціалу, яка знаходиться всередині поверхні напівпровідника [22].

Реакція, що хімічно протікає при травленні кремнію у суміші плавикової та нітратної кислоти може бути відображена рівнянням:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

Електрохімічне і хімічне окислення кремнію багато в чому протікають аналогічно і в обох випадках проходять в дві стадії [23]:

1) Перенесення заряду через межу кремній / розчин. Перебігає з витратою дірок $2h^+$, при цьому утворюються нестійкі іони Si^{2+}

$$Si + 2h^+ \rightarrow Si^{2+}$$

2) Окислення іонів Si^{2+} іонами водню:

$$Si^{2+} + 2H^+ \rightarrow Si^{4+} + H_2$$

Також нестійні іони можуть приймати участь у реакції диспропорціонування:

$$Si^{2+} + Si^{2+} \rightarrow Si^{4+} + Si$$

В результаті цієї реакції утворюється вторинний атомарний кремній в кількості рівній половині атомів кремнію, що приймають участь у цій реакції.

Друга половина атомів кремнію реагує з іонами F^-, утворює іонні комплекси [SiF^{6-}] і в такому вигляді переходять у розчин. Такі реакції відповідають травленню у розчинах, що не мають окисників, наприклад нітратної кислоти[23].

РОЗДІЛ 2 УДОСКОНАЛЕННЯ БУДОВИ КОМІРКИ ТА ЕЛЕКТРОДІВ

2.1 Створення надійного контакту між кремнієм та металом

Одною з основних проблем для дослідження кремнієвого електроду в умовах травлення у розчинах певних концентрацій нітратної і плавикової кислоти є створення контакту між напівпровідником і металом, для отримання коректних ВАХ, через наявність опору між провідником і напівпровідником. Зменшення опору можливе завдяки міцному омічному контакту між кремнієм (напівпровідником) і металом.

Один зі способів створення омічного контакту – припій, для провідників р-типу – індій, для провідників n-типу – олово. Встановлено, що низькотемпературний свинцево-олов'яний припій на германії дає гарні показники. Для приготування електроду, в злитку напівпровідника висвердлити за допомогою ультразвукової машини отвір, на дні якого припаюється контакт (рис. 2.1) [24].

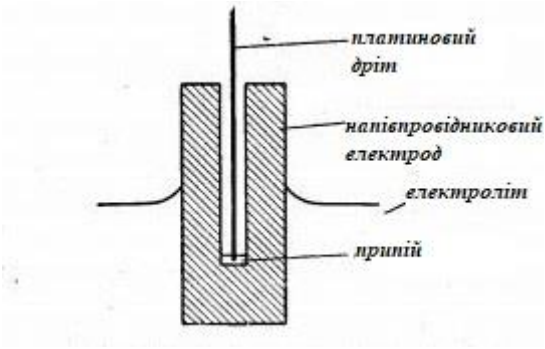


Рисунок 2.1 - Вид напівпровідникового електроду в розрізі з припаяним на дно отвору платиновим дротом [24].

Іншим варіантом є нанесення молібдену з попередньою обробкою у пероксидно-аміачному розчині а потім у розчині плавикової кислоти [25].

Або нанесення металевої плівки на напівпровідник, перед яким проводять очистку поверхні плазмою тліючого розряду [26].

Встановлено, що можливе контактне осадження міді з розчинів, що містять невеликий процент мідного купоросу для проявлення p-n- переходів [27], що може бути використано і для отримання контакту кремній-мідь для подальшого використання.

Для покращення адсорбції міді до кремнію, розглядалися механічні, хімічні та електрохімічні способи обробки поверхні кремнію. Була проведена обробка у розчині плавикової кислоти , для зняття шару SiO_2 та активації поверхні, пластини кремнію були оброблені плазмохімічно у суміші газів $Ar\text{-}O_2$[28] для очищення поверхні кремнію від окислу, однак ці способи не дали потрібного результату. Також розглядалися можливості розвинення поверхні кремнію анодною поляризацією [29] для подальшого отримання пористої поверхні. Найпростішим і найбільш економічно вигідним виявився метод обробки кремнієвого електроду (пластина 5х0,5 см, рис 2.2) ультразвуковою полірувальною установкою Ultramax Mini Ultrasonic polishing system з подальшим нанесенням на оброблену поверхню розчину складом : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 200 г/л, HF (49%) – 20 мл/л. Таке співвідношення компонентів було встановлено експериментально. Без участі плавикової кислоти контактний шар міді не має міцного зчеплення з поверхнею кремнію, навіть за наявності механічної обробки, а наявність навіть 1 мл кислоти на 50 мл розчину мідного купоросу вже дає необхідний результат, та є доцільним з точки зору економічного використання реагентів.

Визначено, що опір з новими контактами є не більше 1-2 кОм, коли раніше на пластинці було 200 кОм – 1МОм. Використовуючи високоомний вольтметр для отримання показань, ця різниця не буде відігравати значної ролі, тому ціль покращення контакту виконана.

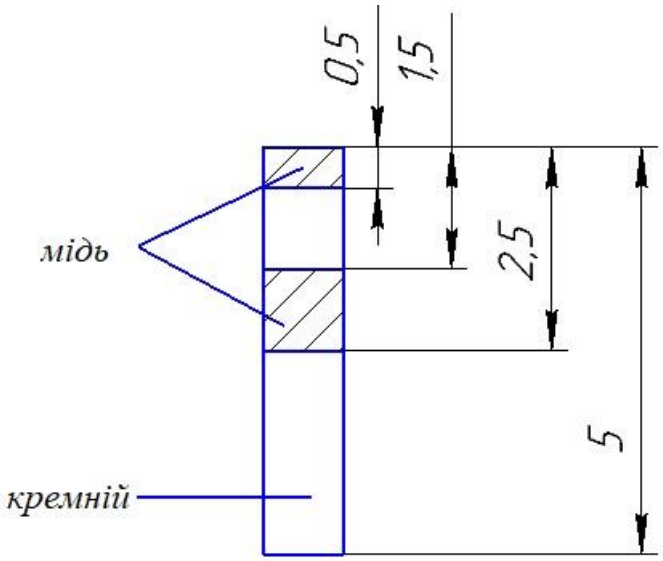


Рисунок 2.2 Будова кремнієвого електрода з мідними контактами

Необхідність додаткового верхнього контакту на кремнієвій пластинці пояснюється встановленням вольтметру в електричне коло для виміру дійсної напруги, що поступає на електрод. Були проведені також досліди з будовою електродів (рис.2.3), що виявилися конфігураційно більш складними, і були спрощені до електроду, що був представлений на рис. 2.2. Використання срібного струмопровідного клею не забезпечувало міцного контакту між міддю та кремнієм, тоді як термоклей вказаної марки, хоч і витримав випробування у нітратній та плавиковій кислоті, був важкий у нанесенні, та робив конструкцію електродів громіздкою для обраної комірки.

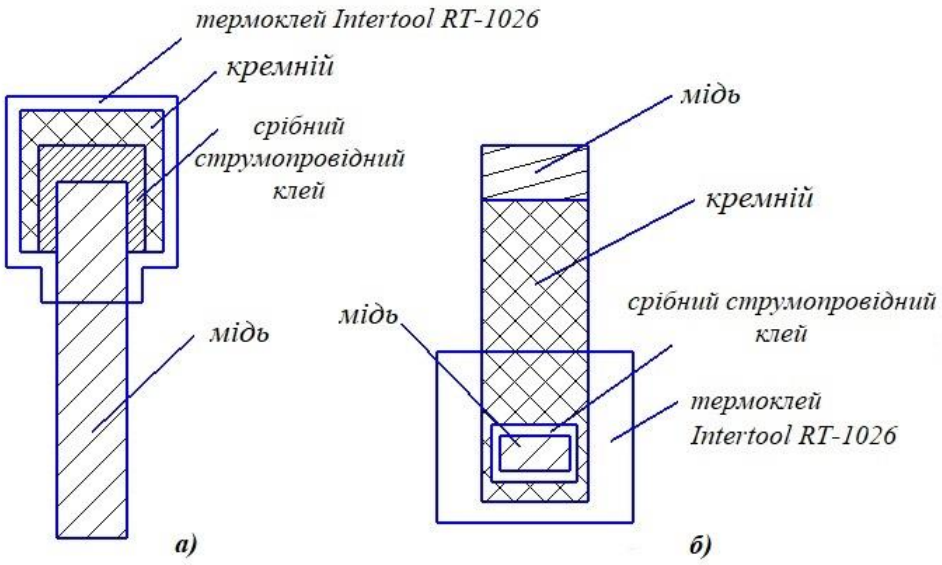


Рисунок 2.3. Будова електродів з використанням срібного струмопровідного клею та термоклею Intertoll RT-1026 на а) мідній пластині с кремнієм лише у реакційній частині б) кремнієвій пластині з використанням міді у якості контакту

2.2 Створення електрохімічної комірки

Сама електрохімічна комірка складається з пластикового стакану на 50 мл, та фіксатору з тефлону, що є хімічно стійким матеріалом, та має задовільні механічні властивості [30]. Тефлон знайшов застосування від харчової промисловості у минулому, до захисту трубопроводів від корозії [31] та створенні pH-сенсорів [32].

Контакт між кремнієвою пластиною та дротами, що підключені до джерела струму забезпечується мідною пластинкою, що фіксується на тефлоновій частині конструкції. Вигляд фіксатору, частини електрохімічної комірки, що надалі використовувався в роботі, представлений на рисунку 2.4.

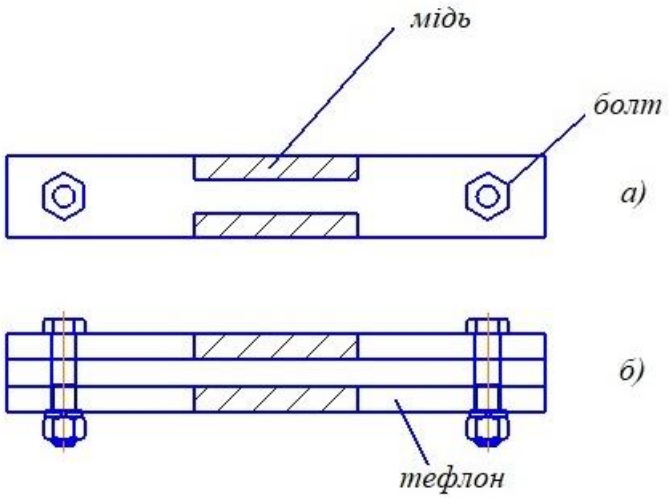


Рисунок 2.4 Будова тефлонового фіксатору для електродів

а) вид збоку б) вид зверху

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Реактиви, використані в роботі

Вода (H_2O) – бінарна неорганічна сполука, в якій атом кисню пов'язаний з атомами водню ковалентним полярним зв'язком. За нормальних умова безбарвна рідина, без запаху та смаку. Молекулярна маса 18 г/моль [33]. У дослідах також використовується дистильована вода (ГОСТ 6709-72) - очищена вода, практично не містить домішок (окрім летких) та сторонніх іонів. Отримують перегонкою в спеціальних апаратах — дистиляторах.

Нітратна кислота (HNO_3) – сильна одноосновна кислота, яка є сильним окисником. Нітратна кислота є безбарвною димучою рідиною з їдким запахом, легко розкладається, забарвлюючись у жовтий колір. Густина складає 1,53 г/см³. Кипить при 86°С, замерзає при -41°С [34]. У дослідах використовується кислота з концентрацією 68%.

Плавикова кислота (HF) – розчин фтороводню у воді. Безбарвна рідина. Розчинення фтористого водню у воді супроводжується досить значним виділенням тепла (59,1 кДж/моль). Це кислота середньої сили (константа дисоціації становить $6{,}8 \cdot 10^{-4}$, ступінь дисоціації 0,1 н. розчину 9%). Чудовою властивістю фтороводню і фтористоводневої кислоти є їхня здатність взаємодіяти з діоксидом кремнію SiO_2, що входить до складу скла; в результаті утворюється газоподібний флуорид кремнію SiF_4 [1]. У дослідах використовується кислота концентрацією 45%.

Сульфат міді ($CuSO_4$) - сіль міді сірчаної кислоти, в безводному стані має формулу $CuSO_4$, є білою дрібнокристалічною речовиною, при поглинанні води стає синьою або блакитною. Сіль добре розчиняється у воді. З водного розчину кристалізується у вигляді кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ синього кольору, відомого під назвою мідний купорос (синій камінь).

3.2 Перевірка створеного контакту кремній-мідь.

Була знята характеристика у прямому і зворотному напрямку проходження струму для встановлення наявності випрямляючого контакту. Відповідно до графіку 3.1 визначено, що контакт є омічним, а також те, що найбільшу увагу потрібно приділяти діапазону 0 – 2 В.

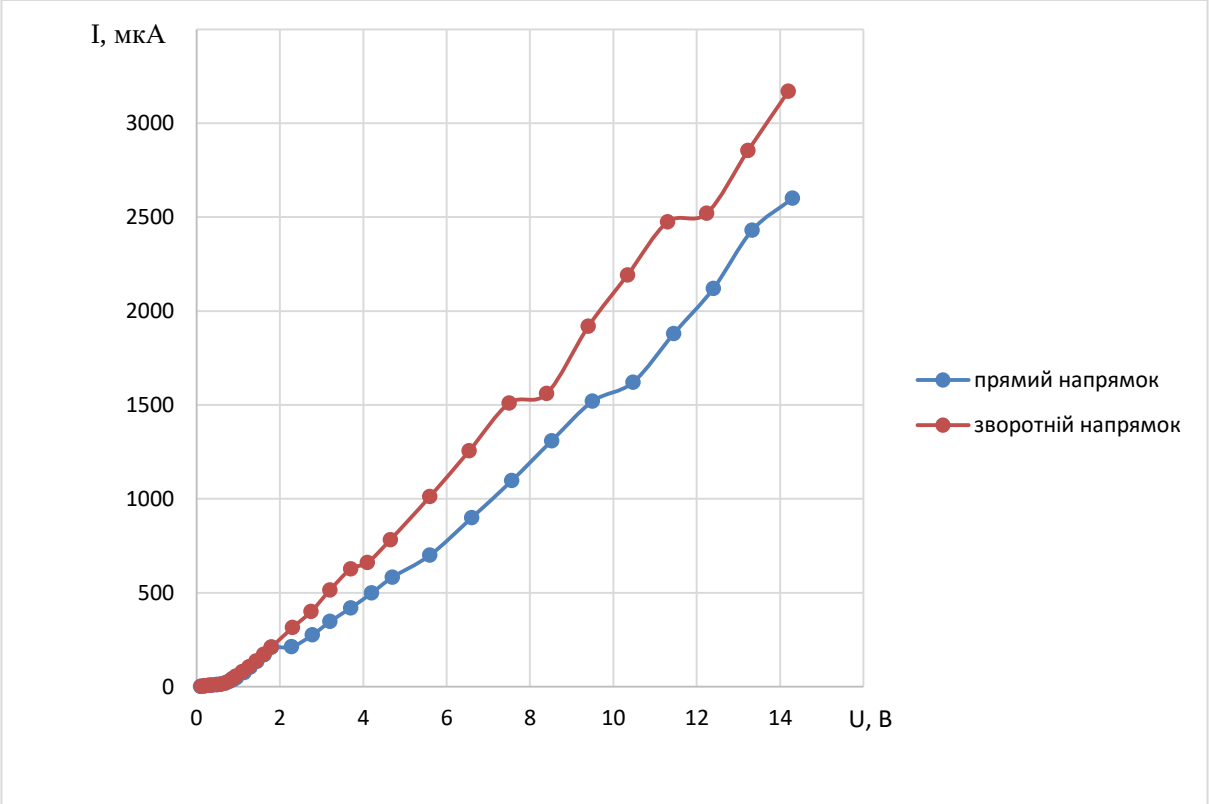


Рисунок 3.1 Вольт-амперна характеристика знята у прямому і зворотному напрямку подачі напруги у розчині $HF:H_2O=1:1$

3.3 Вплив дії світла на процес травлення у різних розчинах плавикової і нітратної кислоти

Кремній є світлочутливим матеріалом, тому було вирішено провести ряд досліджень у розчинах складом:

1. HF: H_2O=1:1
2. HNO_3: HF: H_2O=1:1:3 (який було досліджено раніше, і він мав задовільні характеристики травлення)
3. HNO_3: HF: H_2O=2:1:3
4. HNO_3: HF: H_2O=1:2:3

Склад останніх двох розчинів був обраний згідно з тим, що розчин складом HNO_3: HF=1:2 є найбільш ефективним травником[19]. Однак у чистих розчинах, травлення відбувалося занадто бурхливо, тому неможливо було провести досліди і було вирішено зменшити концентрацію компонентів розбавивши дистильованою водою.

Були зняті циклічні криві (рис.3.2) у чотирьох різних розчинах при трьох умовах.

1. Темрява (було створена світлозахисним екраном)
2. Денне світло 50-100 лк (виміри проводилися люксометром марки Peakmeter PM6612L)
3. Світло, забезпечене додатковим джерелом 500-1000 лк (також було встановлено світло відбивний екран для створення рівномірного освітлення електродів).

У досліді були використані кремнієві пластинки (5х0,5 см), на які було нанесено мідні контакти за технологією, що була описана вище.

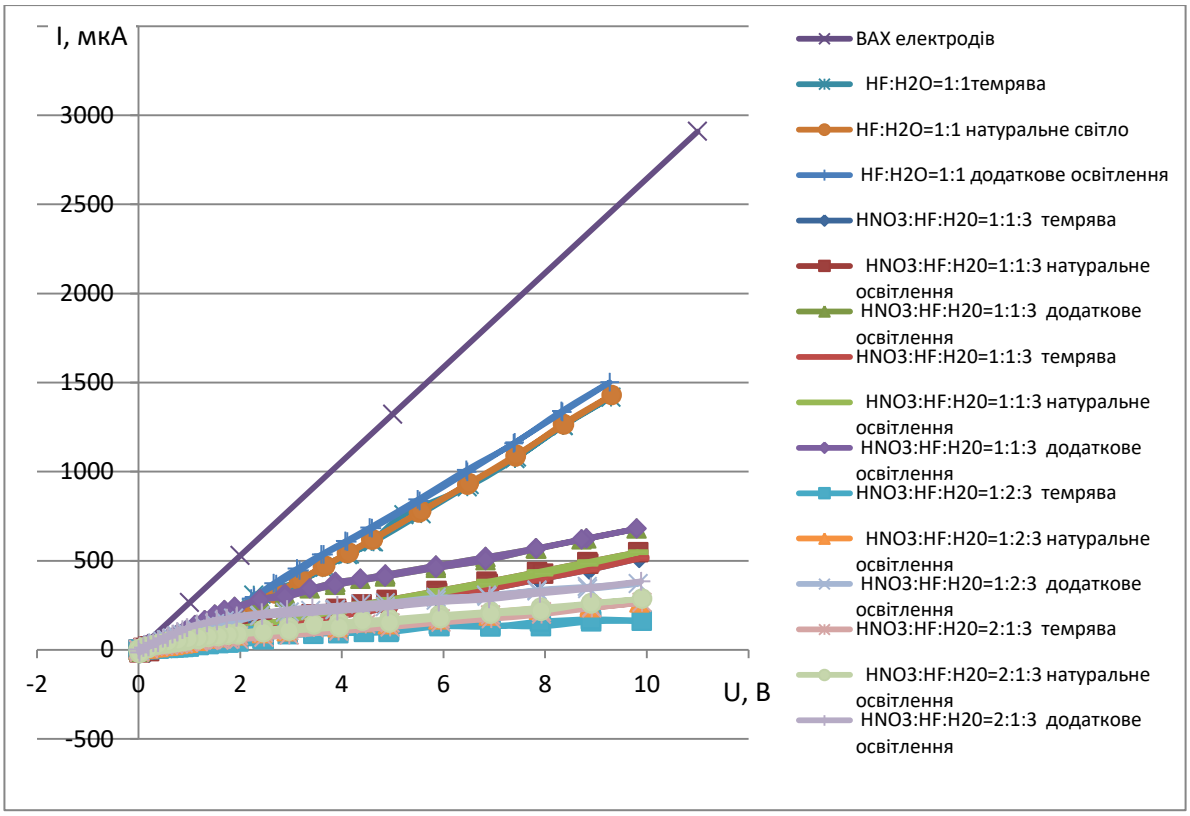


Рисунок 3.2 Циклічні ВАХ отримані у різних розчинах плавикової та нітратної кислоти

Лінія, що проходить діагонально на графіку 3.2 є ВАХ характеристикою безпосередньо кремнієвого електроду, без занурення у розчин, для визначення, яка частина струму та напруги втрачається від місця контакту до ватерлінії (межа занурення).

Для проведення такого виміру на кремній з обох боків пластини були нанесені мідні контакти. що відображали ті контакти, що будуть нанесені на електродах. Була знята ВАХ та отримане значення опору кремнію. Відповідно до проведеного досліду опір кремнію, що використовувався для досліджень складає 105 Ом/мм. Маючі ці дані була вирахувана напруга, що відповідає відстані від електроду, який використовується у подальших дослідженнях, до розчину, та побудована крива, що відображена на рис. 3.2. Схема електроду, що використовувався для досліджень відображено на рис 3.3.

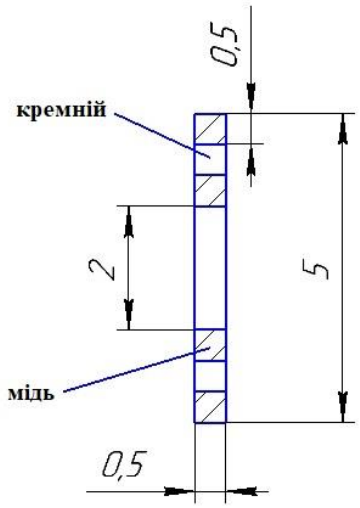


Рисунок 3.3 Конструкція електроду для визначення ВАХ кремнію

Побудовані криві (рис.3.4), що представлені на рис.3.2 враховуючи падіння напруги на кремнієвій пластинці. Надалі усі криві відображенні з врахуванням ВАХ кремнієвого електроду.

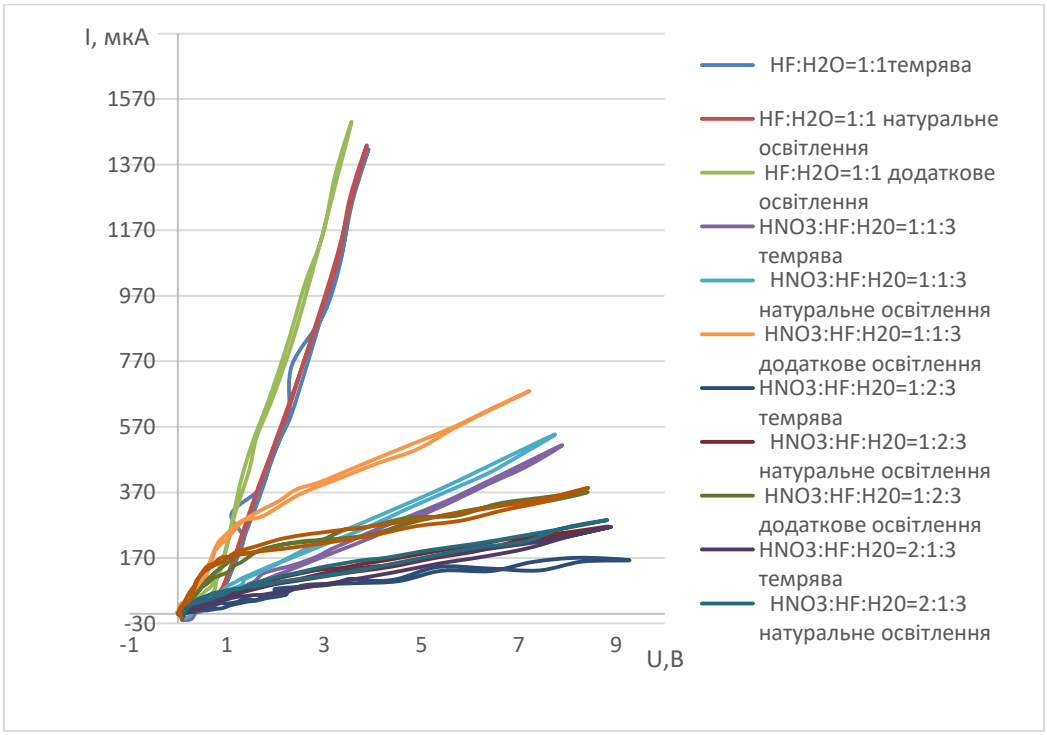


Рисунок 3.4 Циклічні ВАХ отримані у різних розчинах плавикової та нітратної кислоти з врахуванням ВАХ кремнієвої пластини

Для більш детального вивчення процесів криві будуть більш детально відображені в діапазоні 0 – 2,5 В (рис.3.5).

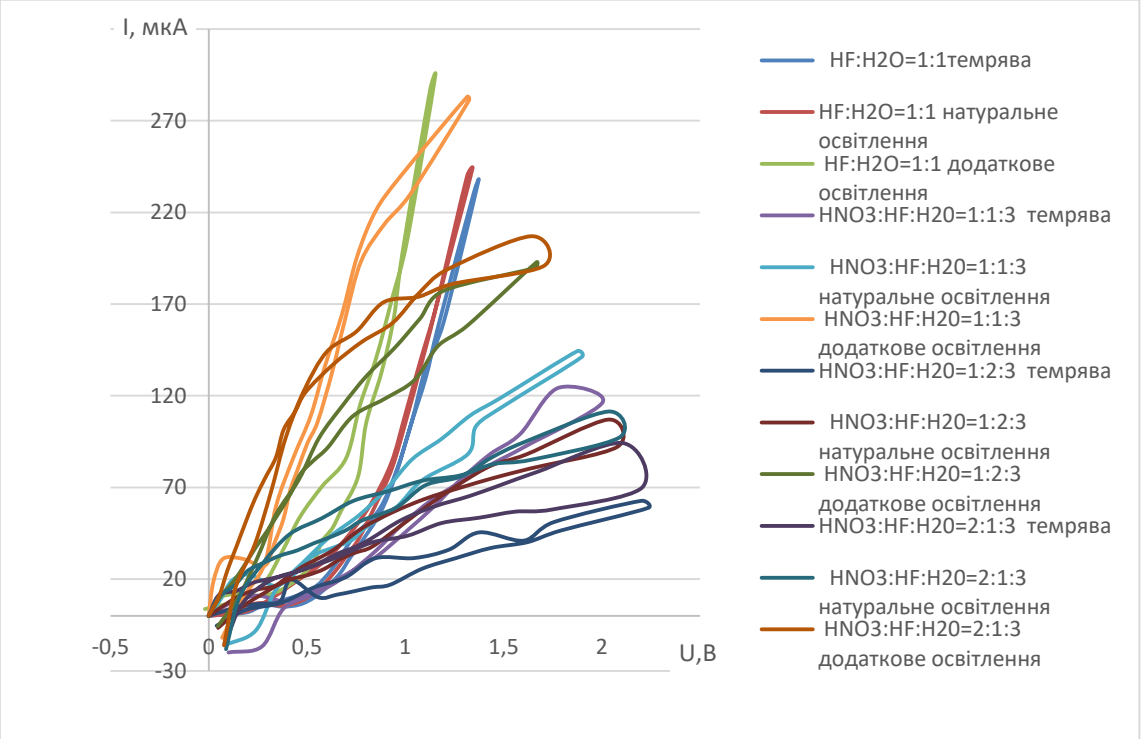


Рисунок 3.5 Циклічні ВАХ отримані у різних розчинах плавикової та нітратної кислоти у діапазоні 0 – 2,5 В.

3.3.1 Дослідження поведінки кремнію в залежності від концентрацій компонентів.

Для окремого дослідження впливу концентрації розчинів побудовано чотири окремі графіки для чотирьох досліджуваних розчинів (рис.3.6 – 3.9)

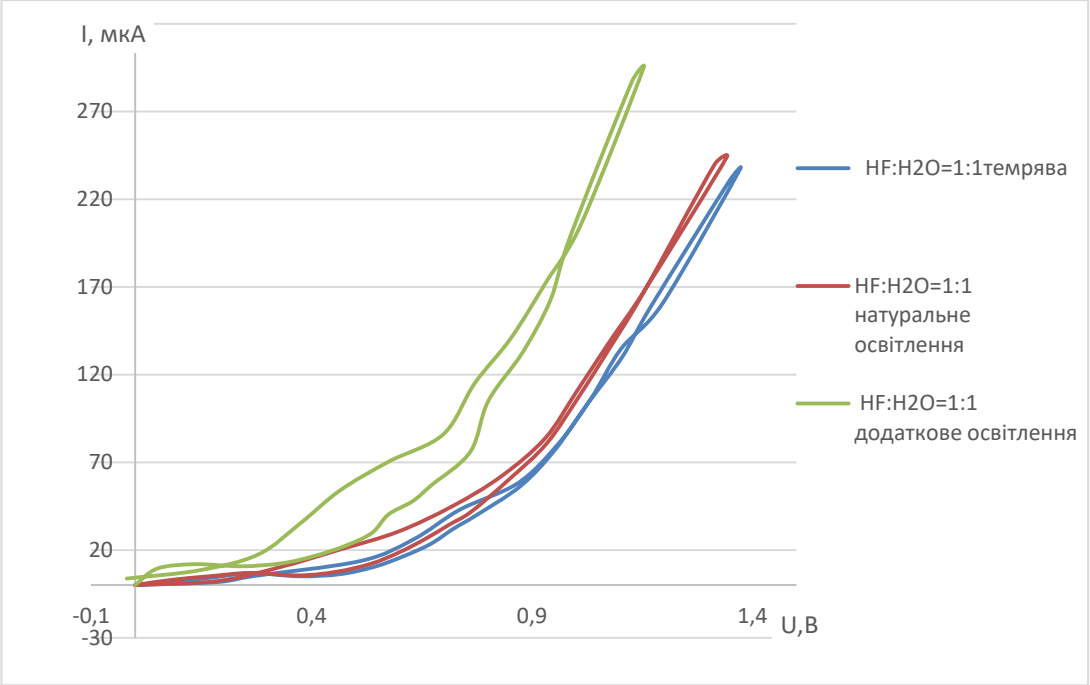


Рисунок 3.6 Циклічна ВАХ отримана у розчині складом HF:H_2O=1:1 при різному освітлені.

З кривої 3.6 можна побачити, що вплив інтенсивності денного світла на протікання реакції незначний, криві що були зняті у темряві та при натуральному освітлені майже не відрізняються, однак при застосуванні додаткових джерел освітлення можна побачити зсув кривої, що відображає збільшення швидкості травлення.

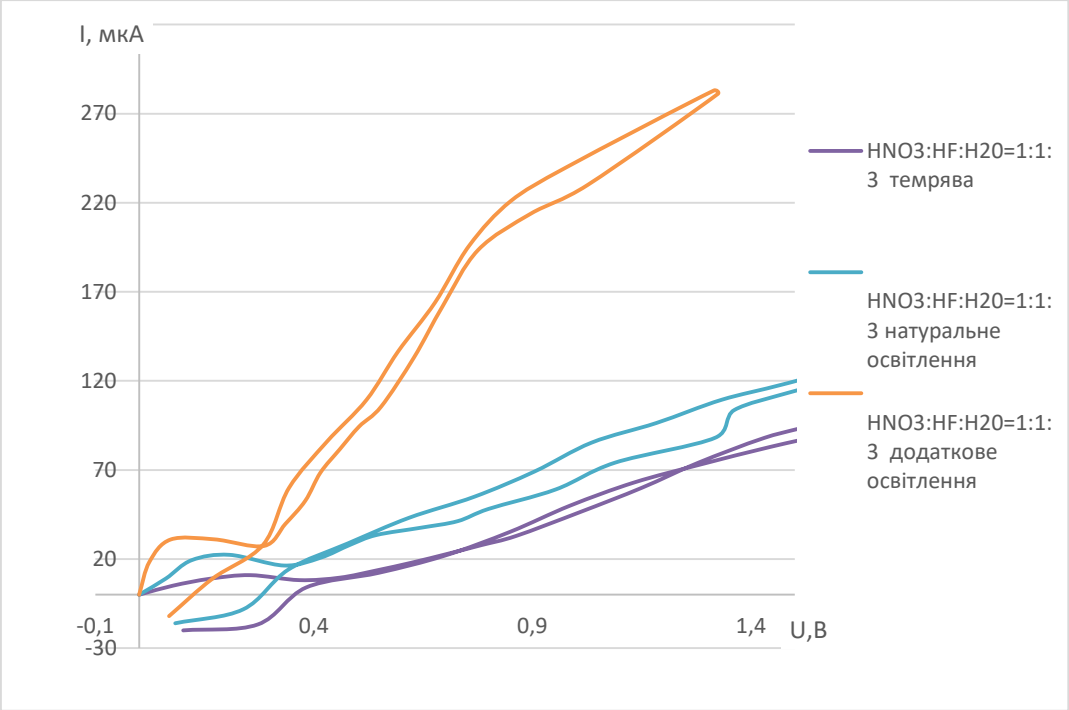


Рисунок 3.7 Циклічна ВАХ отримана у розчині складом HNO_3:HF:H_2O=1:1:3 при різному освітлені.

На рис. 3.7 можна помітити зниження струму на ділянці близько 0,2 В та зміну напрямку кривої травлення, що відображає процес, який відбувся у цьому діапазоні 0 – 0,5 В та був причиною сповільнення процесу травлення кремнію. Відомо з попередніх кривих 3.4 та 3.5 що у плавиковій кислоті не відбувається цього явища, тому було зроблено висновок, що такий характер кривої відображає процес утворення сполуки SiO_xN_y, що можливий лише у присутності окисника – нітратної кислоти. Такий висновок був зроблений через те, що нітриди, на відміну від оксидів кремнію травляться набагато повільніше, однак при проведені ЕДС – аналізу (додаток А), було визначено, що слідів азоту у спектрі не виявлено, тому можна зробити висновок, що при використанні розчину даного складу у діапазоні 0 – 0,5 В відбувся значний ріст плівки складом SiO_x, яка розчинялася повільніше ніж утворювалася, та блокувала доступ до поверхні кремнію для подальшого травлення.

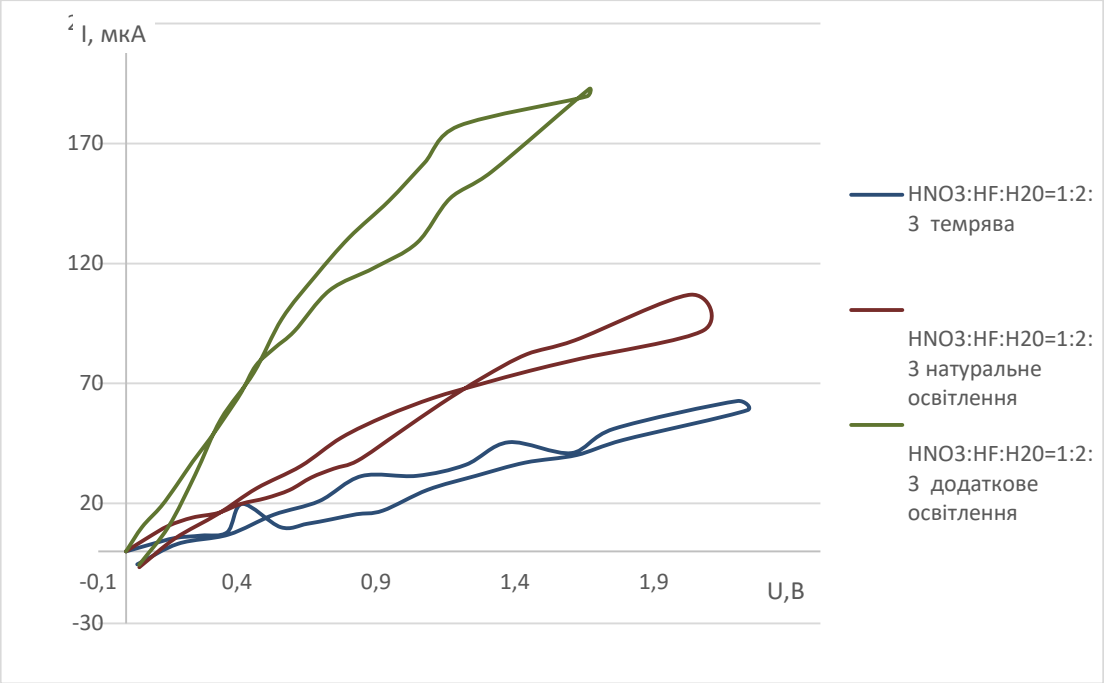


Рисунок 3.8 Циклічна ВАХ отримана у розчині складом HNO_3:HF:H_2O=1:2:3 при різному освітлені.

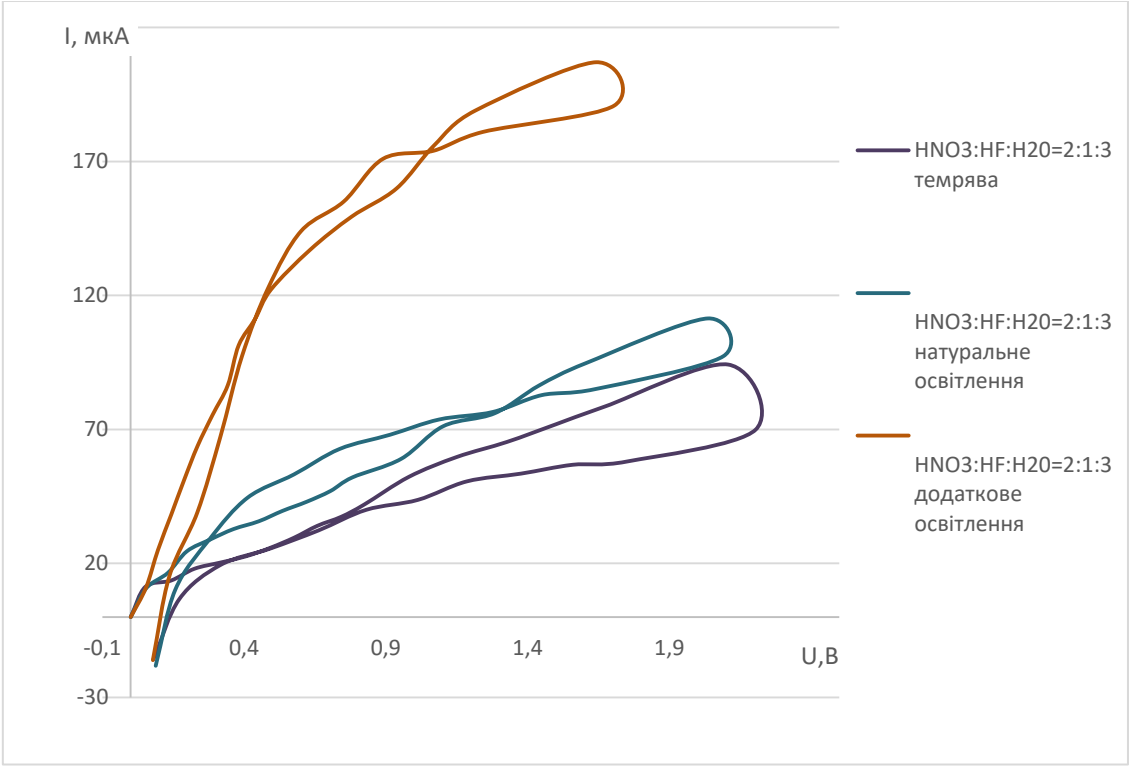


Рисунок 3.9 Циклічна ВАХ отримана у розчині складом HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при різному освітлені.

3.3.2 Дослідження поведінки кремнію у травильному розчині в залежності від освітлення.

Для подальшої інтерпретації даних, представлені криві, що отримані за різної інтенсивності освітлення (рис.3.10 – 3.12)

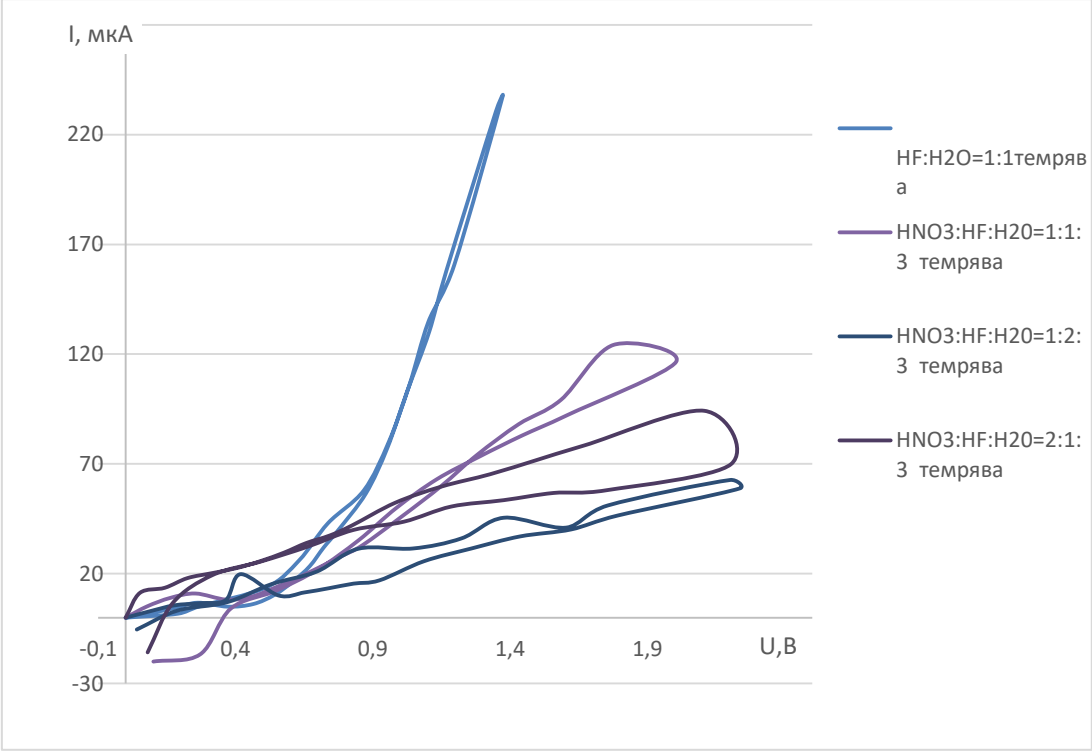


Рисунок 3.10 Циклічна ВАХ отримана у розчинах з різним складом у темряві.

Відповідно до графіку 3.10 у темряві найбільш ефективним у проміжку 0 – 0,5 В (потенціал використання фотоелементів) найбільш вигідним для застосування є розчин складом HNO_3:HF:H_2O=2:1:3, який має при тих самих значеннях потенціалу більший струм.

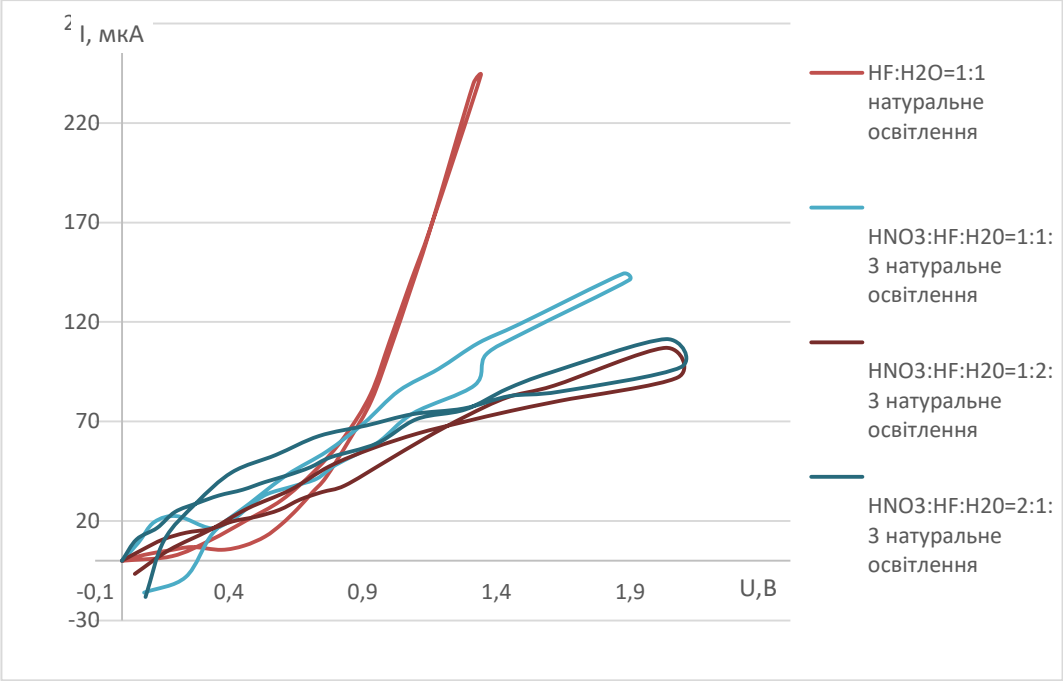


Рисунок 3.11 Циклічна ВАХ отримана у розчинах з різним складом при натуральному освітленні.

При натуральному освітленні (50-100 лк) криві у розчинах 3 і 4 (рис.3.11) майже збігаються, однак у перший момент часу, струм при використанні розчина з більшою кількістю окисника є більш ефективним.

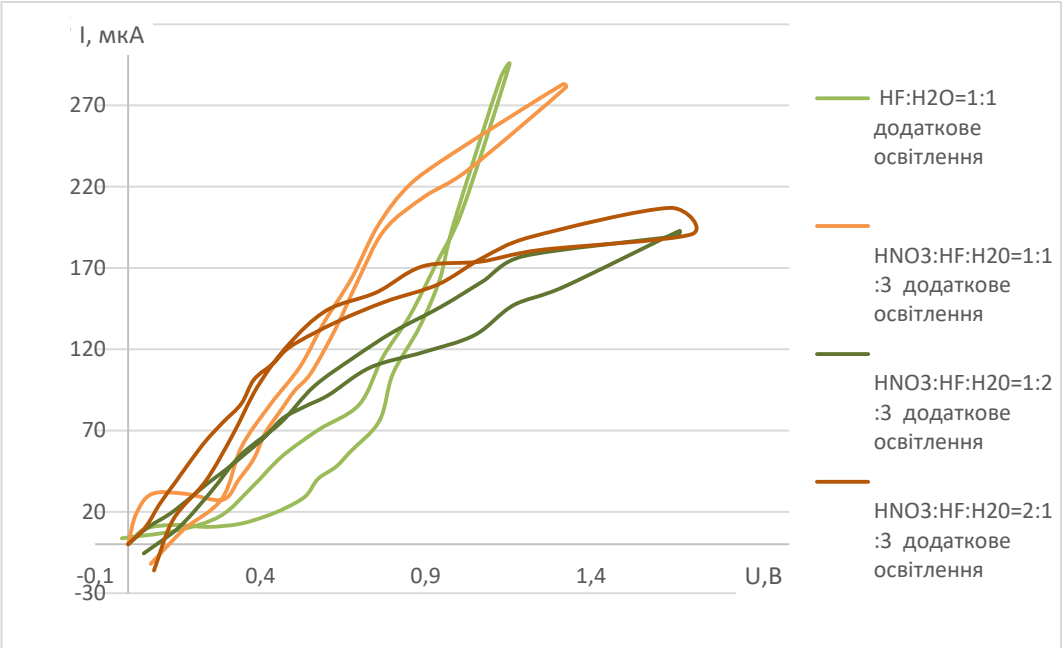


Рисунок 3.12 Циклічна ВАХ отримана у розчинах з різним складом при додатковому освітленні.

При додатковому освітлені у розчині 2 ми маємо більші значення струму, однак після утворення сполуки SiO_x крива зміщується вниз і більш стабільним є розчин зі складом 4.

Загальна еквівалентна електрична схема проведеного дослідження представлена у додатку Б.

3.4 Дослідження реверсного режиму подачі напруги

Для подальшого дослідження явища утворення SiO_x при натуральному світлі були отримані криві з реверсним режимом подачі потенціалу (рис 3.14 – 3.16). Реверсний режим складається з 70% прямої подачі потенціалу, 10% відсутності подачі, далі 10% реверсного потенціалу і 10% знов відсутності потенціалу (рис.3.13). Частота реверсу складає 650 Гц. Значення перевірялися осцилографом марки Tektronix TDS2012.

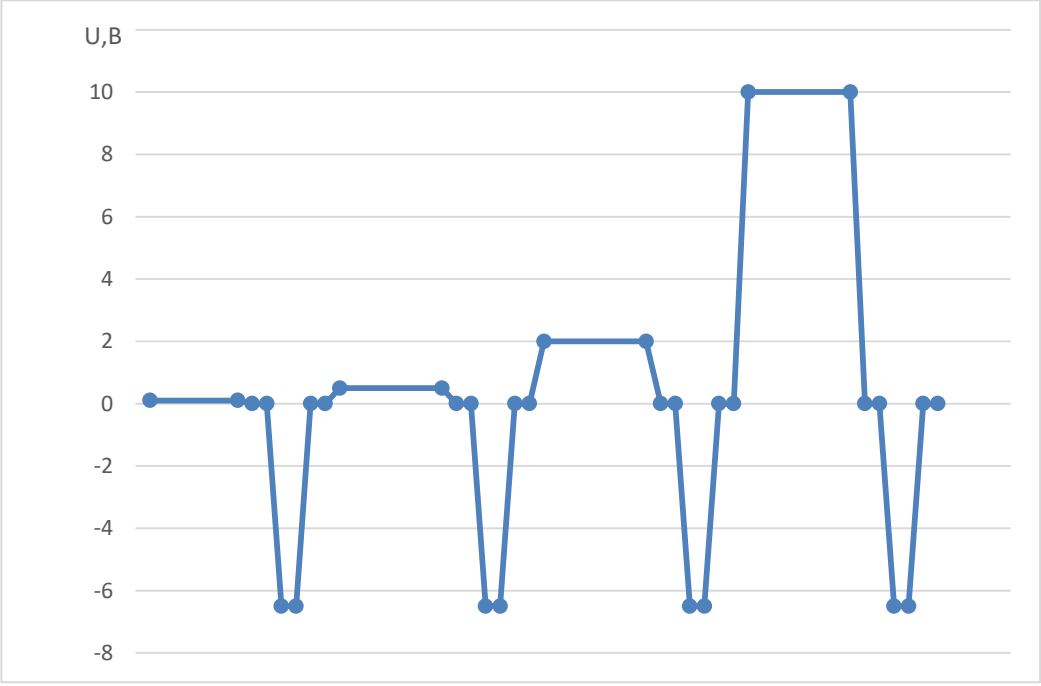


Рисунок 3.12 Схематичне зображення режиму реверсної подачі потенціалу від 0 до 10 В.

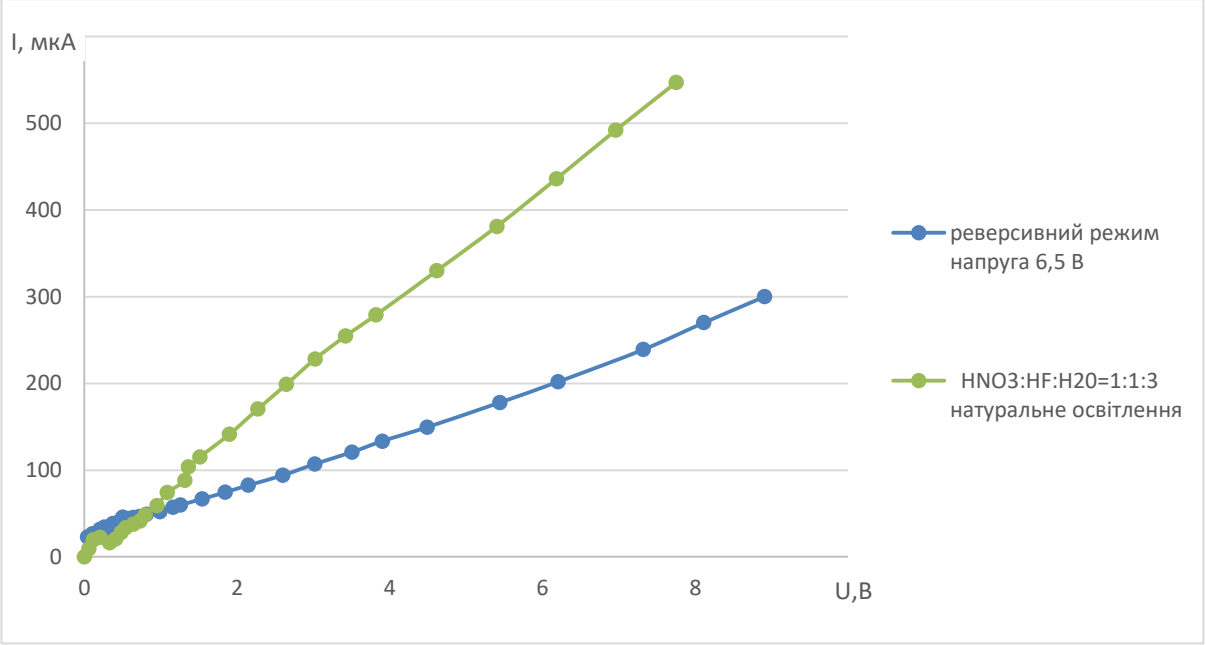


Рисунок 3.14 ВАХ отримана при реверсному режимі (6,5В) у розчині HNO_3:HF:H_2O=1:1:3 при натуральному освітленні.

З рисунку 3.14 можна побачити, що цього режиму недостатньо для подолання росту плівки SiO_x і крива йде нижче від звичайної через те, що кількість електрики, що проходить через електроди 70% від тої, що мала пройти у такому режимі.

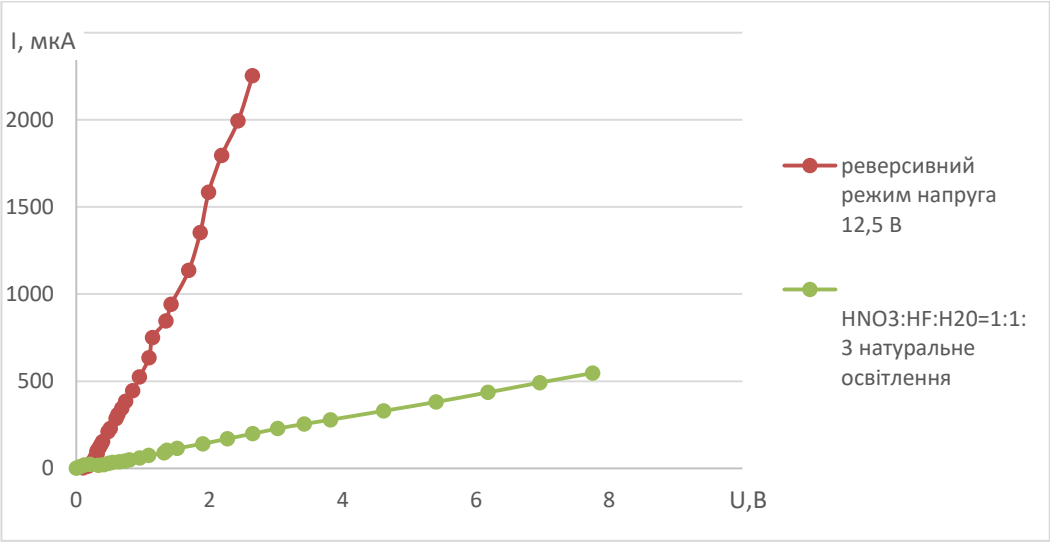


Рисунок 3.15 ВАХ отримана при реверсному режимі (12,5 В) у розчині HNO_3:HF:H_2O=1:1:3 при натуральному освітленні.

З рис. 3.15 можна зробити висновок, що явища стрибку значень струму, як спостерігалося раніше, більше немає і значення струмів набагато перевищують, отримані за допомогою звичайного режиму, однак катод при такому режимі також зазнає травлення, та структура кремнію змінюється.

На рис. 3.16 представлений порівняльний графік з натуральним освітленням у розчині 1 та 2, та отримані реверсні криві.

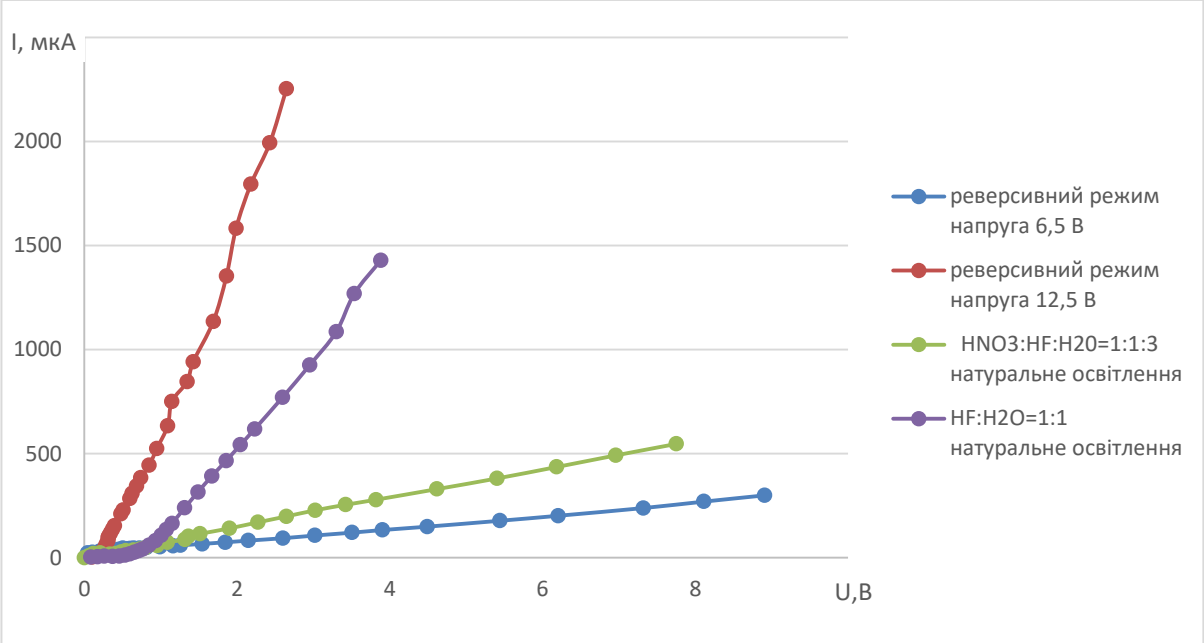


Рисунок 3.16 ВАХ отримана у різних режимах травлення кремнієвих електродів.

З кривої 3.16 можна побачити, що якби явище утворення плівок SiO_x не відбувалося, загалом швидкість травлення кремнію була б значно вища і травлення при великих потенціалах відбувалося так само ефективно, як і при потенціалах від 0 до 2,5 В.

Для підтвердження утворення такої закономірності в інших розчинах, була знята крива в часі при постійній напрузі 0,5 В (рис 3.17). З наведеної кривої можна побачити, що досить швидко струм, який проходить через електроди стрімко падає, та виходить на плато, що обумовлене утворенням сполуки SiO_x, що сповільнює проходження реакції, і у певний момент

приводить у стан рівноваги, коли швидкість утворення плівки і швидкість її розчинення стають однаковими.

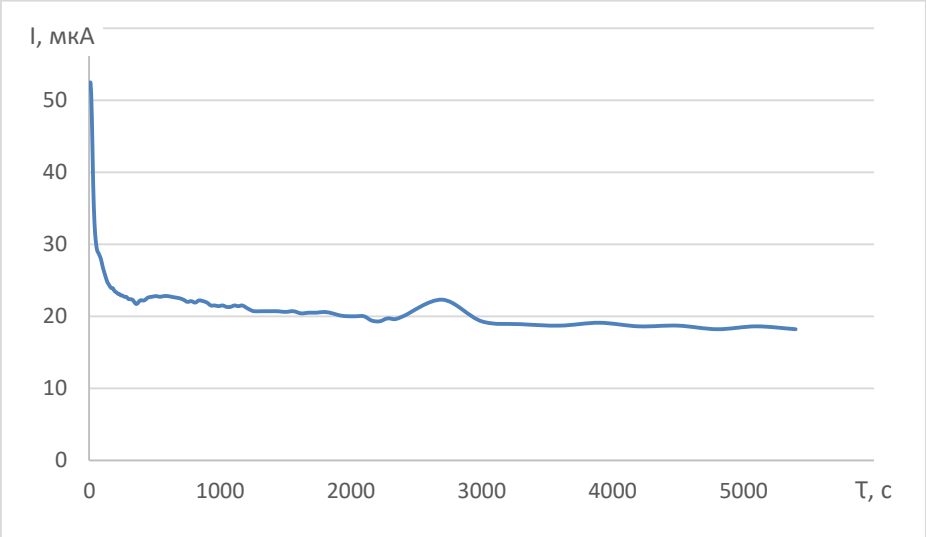


Рисунок 3.17 – Крива, що знята на кремнієвих електродах у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при потенціалі 0,5В.

3.5 Отримання СЕМ – зображень структури кремнію

Досліджена структура кремнію за допомогою СЕМ після травлення у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 в потенціостатичному режимі при натуральному освітленні впродовж 1,5 годин (рис.3.18 – рис.3.22). На рис. 3.18 – 3.20 можна побачити різницю структури катоду та анодів при напрузі 0,5 та 5 В. Можна побачити, що структура катоду не має виявлених пошкоджень, тоді як аноди мають чітко виражену протравлену поверхню. Крім цього, при досліджені зразків в оптичний мікроскоп, було виявлено, що саме у розчині такого складу, травлення відбувається найбільш рівномірно, бо площа електрода, що була потравлена у ході експерименту, була найбільшою. Тоді як при використанні менших напруг спостерігається ефект, який можна побачити на рис. 3.21, тоді як на рис. 3.22 видно, що при збільшенні напруги

плівка SiO_x займає більшу поверхню, і нарощується більш рівномірно. Це підтверджується і ЕДС – дослідженнями представленими у додатку А.

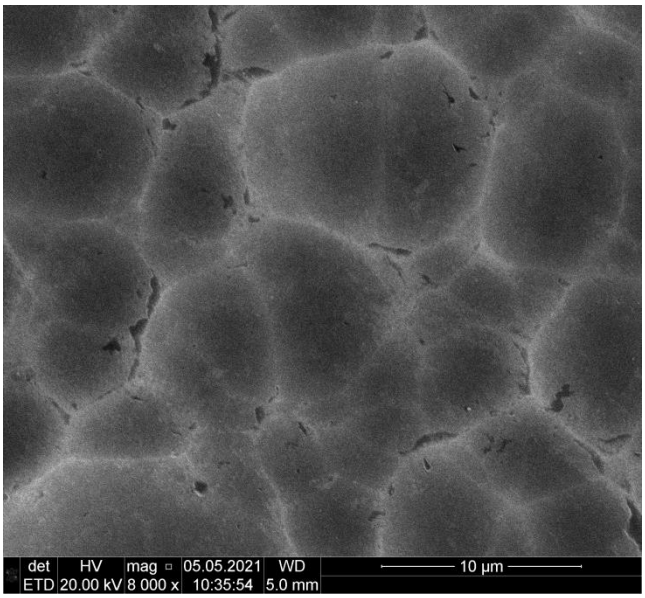


Рисунок 3.18 – СЕМ-зображення катоду на збільшенні х8000 у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при 0,5 В.

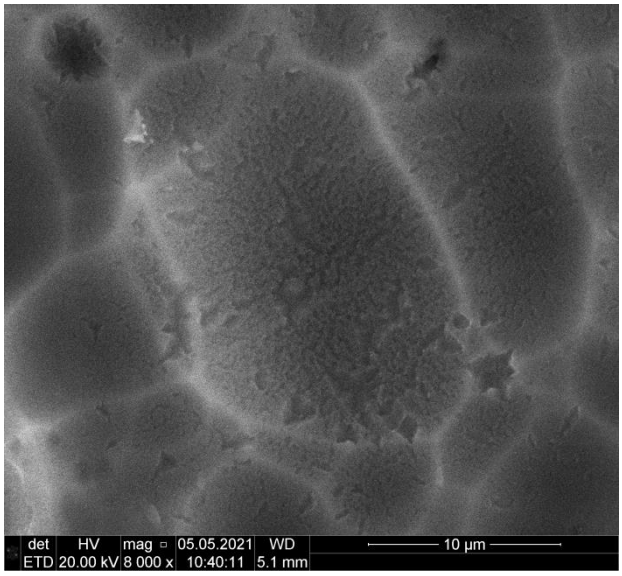


Рисунок 3.19 СЕМ-зображення аноду на збільшенні х8000 у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при 0,5 В.

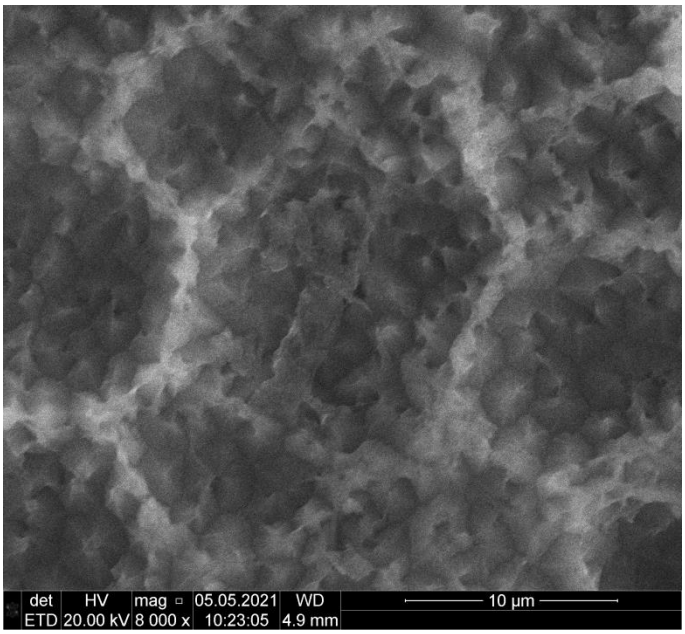


Рисунок 3.20 СЕМ-зображення аноду на збільшенні х8000 у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при 5 В.

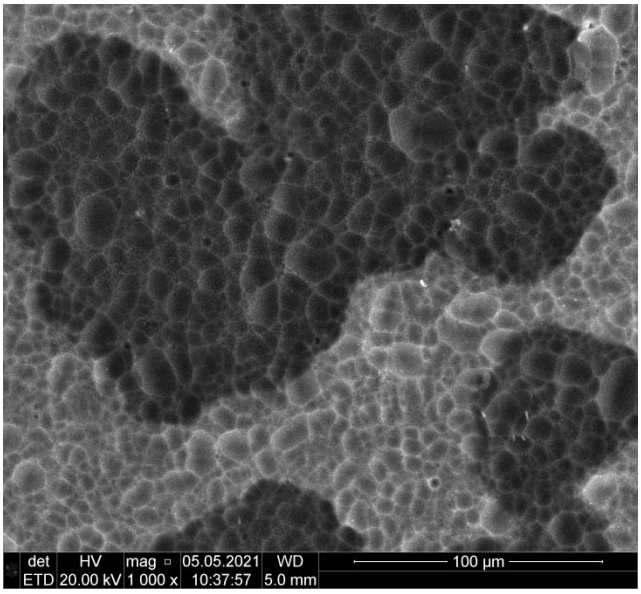


Рисунок 3.21 СЕМ-зображення аноду на збільшенні х1000 у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при 0,5 В.

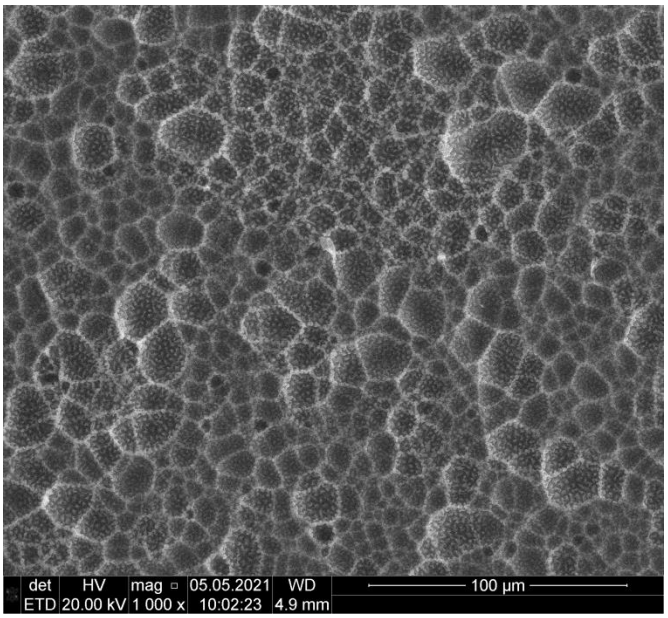


Рисунок 3.22 СЕМ-зображення аноду на збільшенні х1000 у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 при 5 В.

ВИСНОВКИ

1. У процесі роботи, відповідно до поставлених задач, було створено міцний контакт метал-напівпровідник, завдяки чому можливо було зняти коректні ВАХ у подальшому дослідженні в розчинах різного складу. Контакт був отриманий механічно та хімічно за допомогою ультразвукового полірування та контактного обміну у процесі нанесення розчину мідного купоросу з плавиковою кислотою. При виконанні такого контакту, вдалося створити електрод питомий опір якого складає 105 Ом/мм.

2. Проведено дослідження поведінки кремнію у травильних розчинах, що містять плавикову та нітратну кислоту у різних співвідношеннях, та при дії різної інтенсивності освітлення.

3. Встановлено, що у діапазоні 0–0,5 В у розчинах, що містять нітратну кислоту спостерігається падіння струму, від того, що мало бути теоретично, через утворення на поверхні шару SiO_x, що заважає проходженню реакції з тою швидкістю, що мала спостерігатися.

4. Визначено, що не дивлячись на збільшення концентрації плавикової кислоти, розчин, який було досліджено не показав збільшення значень струму, та не є перспективним з боку травлення. Це може бути пов’язано з меншою електропровідністю розчину. Тоді як у випадку використання розчину з більшим вмістом нітратної кислоти значення електропровідності є вищим, що обумовлено тим, що нітратна кислота є сильною кислотою і дисоціює майже повністю, на відміну від плавикової кислоти зі ступенем дисоціації у розбавлених розчинах близько 9%.

5. Загалом, можна відзначити, що вплив інтенсивності освітлення на розчини травлення є вагомим, тому застосування травників має відбуватися у контрольованому режимі освітлення, за необхідності інтенсифікації процесу необхідно застосовувати додаткові джерела освітлення.

6. Досліджуючи аноди за допомогою оптичного мікроскопа було також виявлено, що у розчині, що має більший вміст нітратної кислоти процес розчинення відбувається більш рівномірно, що відображається зміною більшої площі електроду, зануреного у розчин.

7. Катоди, що застосовувалися у розчинах різних складів та у різних режимах освітлення і подачі напруги, залишалися незмінними, тому можна зробити висновок, що застосування кремнієвої пластини у якості катода захищає пластинку від травлення навіть при незначних потенціалах.

8. Застосування реверсного режиму подачі напруги дозволяє зрозуміти, що можлива швидкість травлення при застосуванні розчинів, що мають нітратну кислоту є значно вищими, ніж ті, що отримуються при використанні прямого режиму подачі напруги. Однак, значення напруги реверсу у даному режимі, є досить значним. Напруги 6,5 В недостатньо для розчинення плівки SiO_x на поверхні, і реакція відбувається з тією ж інтенсивністю, що і при прямому режимі. Тоді як напруги 12,5 В достатньо і можна побачити, що реакція відбувається більш інтенсивно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н. Л. Общая химия. — 24-е изд., испр. — Л.: Химия, 1985. — С. 492. — 702 с.

2. Рубаник, И. В. Кремний / И. В. Рубаник ; научный руководитель Т. М. Уласик // Актуальные проблемы геотехники, экологии и защиты населения в чрезвычайных ситуациях [Электронный ресурс] : материалы 73-й студенческой научно-технической конференции, 28 апреля 2017 года : секция "Геотехника и экология в строительстве" / Белорусский национальный технический университет, Строительный факультет . - Электрон. дан.. - Минск : БНТУ, 2017. - С. 20-23.

3. Властивості та використання металу кремнію [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://uk.kyaaml.org/metal-profile-silicon-4019412-11377

4. Коледов Л. А. Технологии и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок: Учебное пособие // 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2007. — С. 200—201. — ISBN 978-5-8114-0766-8

5. Королёв М. А., Крупкина Т. Ю., Ревелева М. А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем. Ч. 1. Учебное пособие. – 2012.

6. Батенков В. А. Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.: ил

7. Фізика процесів у напівпровідниках та елементах електроніки : курс лекцій : [навчальний посібник] / [Д. М. Фреїк, В. М. Чобанюк, З. Ю. Готра та ін. ; за заг. ред. заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, проф. Д. М. Фреїка]. – Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 263 с

8. Dimitrijev S. Principles of semiconductor devices 2nd ed. – Oxford University Press, USA, 2012.

9. Xiao, Hong. Introduction to semiconductor technology / Hong Xiao. – 2nd ed. – Published by society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2012.

10. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки : навч. посібник / С. М. Павлов ; Вінниц. нац. техн. ун-т. - Вінниця : ВНТУ, 2010. - 224 с.

11. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.- М: Физматгиз, 1963.- 494 с.

12. Сердюк В.В., Черемисюк Г.Г., Фотоэлектрические явления в полупроводниках.- К.: Либідь, 1993.- 192 с.

13. Громов Д. Г. и др. Металлизация ультрабольших интегральных схем. – 2012.

14. Омический контакт [Электронный ресурс] : Материал из Википедии — свободной энциклопедии : Версия 113177100, сохранённая в 02:54 UTC 25 марта 2021 / Авторы Википедии // Википедия, свободная энциклопедия. — Электрон. дан. — Сан-Франциско: Фонд Викимедиа, 2021. — Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/?curid=1455176&oldid=113177100

15. Li S. S. Metal–semiconductor contacts //Semiconductor Physical Electronics. – Springer, New York, NY, 2006. – С. 284-333

16. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 11. – С. 1281-1308.

17. Li S. S. Semiconductor physical electronics. – Springer Science & Business Media, 2012

18. Robbins H., Schwartz B. Chemical etching of silicon: I. The system, and //Journal of the electrochemical society. – 1959. – Т. 106. – №. 6. – С. 505.

19. Robbins H., Schwartz B. Chemical etching of silicon: II. The system, and //Journal of the electrochemical society. – 1960. – Т. 107. – №. 2. – С. 108.

20. Schwartz B., Robbins H. Chemical etching of silicon: III. A temperature study in the acid system //Journal of the electrochemical society. – 1961. – Т. 108. – №. 4. – С. 365.

21. Schwartz B., Robbins H. Chemical etching of silicon: IV. Etching technology //Journal of the electrochemical society. – 1976. – Т. 123. – №. 12. – С. 1903.

22. Turner D. R. On the mechanism of chemically etching germanium and silicon //Journal of the electrochemical Society. – 1960. – Т. 107. – №. 10. – С. 810.

23. Трегулов В. В. Пористый кремний: технология, свойства, применение. Монография //Рязань: Рязанский гос. ун-т. – 2011

24. Бокрис Д. Новые проблемы современной электрохимии //Москва. – 1962. – Т. 463.

25. Снитовский Ю. П. и др. СПОСОБ СОЗДАНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К КРЕМНИЮ. – 2012.

26. Астахова Н. А., Стрельцов М. В., Бондарь В. Б. СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ. – 1996.

27. Способ фотоселективного электрохимического осаждения меди на поверхность кремниевой пластины р-типа проводимости : пат. 17444 Белорусь МПК: H01L 21/34, H01L 21/18, C25D 3/38, C25D 7/12 /Иванов Дмитрий Константинович, Иванова Юлия Александровна, Стрельцов Евгений Анатольевич, Кулак Анатолий Иосифович Опубликовано: 30.08.2013 – 5стр.

28. Kim H. U., Yi C., Rhee S. W. The effect of He or Ar/O 2 plasma treatment on Si surface prior to chemical vapor deposition of SiO 2 //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2004. – Т. 15. – №. 1. – С. 37-41.]

29. Оксанич А. П., Когдась М. Г., Чебенко В. М. Структурні властивості поруватого кремнію, отримані методом електрохімічного травлення //Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2017. – №. 2 (1). – С. 33-40.

30. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров. — илл. — М., 2008. — 128 с. — ISBN 978-5-85271-311-7

31. Бірюк В. В., Анчук Д. О. Використання полімерних матеріалів для захисту від корозії //Наукові розробки молоді на сучасному етапі. – Київський національний університет технологій та дизайну, 2018

32. Xu K. et al. Electrochemical pH sensor based on a hydrogen-storage palladium electrode with Teflon covering to increase stability //Electrochemistry Communications. – 2019. – Т. 101. – С. 73-77.

33. Вода [Электронный ресурс] : Материал из Википедии — свободной энциклопедии : Версия 112822308, сохранённая в 20:27 UTC 7 марта 2021 / Авторы Википедии // Википедия, свободная энциклопедия. — Электрон. дан. — Сан-Франциско: Фонд Викимедиа, 2021. — Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/?curid=377&oldid=112822308

34. Азотна кислота // Велика українська енциклопедія : у 30 т. / проф. А. М. Киридон (відп. ред.) та ін. — 2016. — Т. 1 : А — Акц. — 592 с. — ISBN 978-617-7238-39-2.

35. Глінка М. Л. Загальна хімія : підручник. — 2-ге вид., перероб. і доп. — Київ : Вища школа, 1982. — 608 с.

36. Фізика процесів у напівпровідниках та елементах електроніки : курс лекцій : [навчальний посібник] / [Д. М. Фреїк, В. М. Чобанюк, З. Ю. Готра та ін. ; за заг. ред. заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, проф. Д. М. Фреїка]. – Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 263 с.

ДОДАТОК А

У додатку А представлені ЕДС – аналізи поверхні кремнієвих електродів, що були отримані в результаті травлення у розчині HNO_3:HF:H_2O=2:1:3 в потенціостатичному режимі при натуральному освітленні впродовж 1,5 годин .

Рисунки А1 – А4 були отримані при досліджені анода, на якому відбувалося травлення з напругою 0,5В.

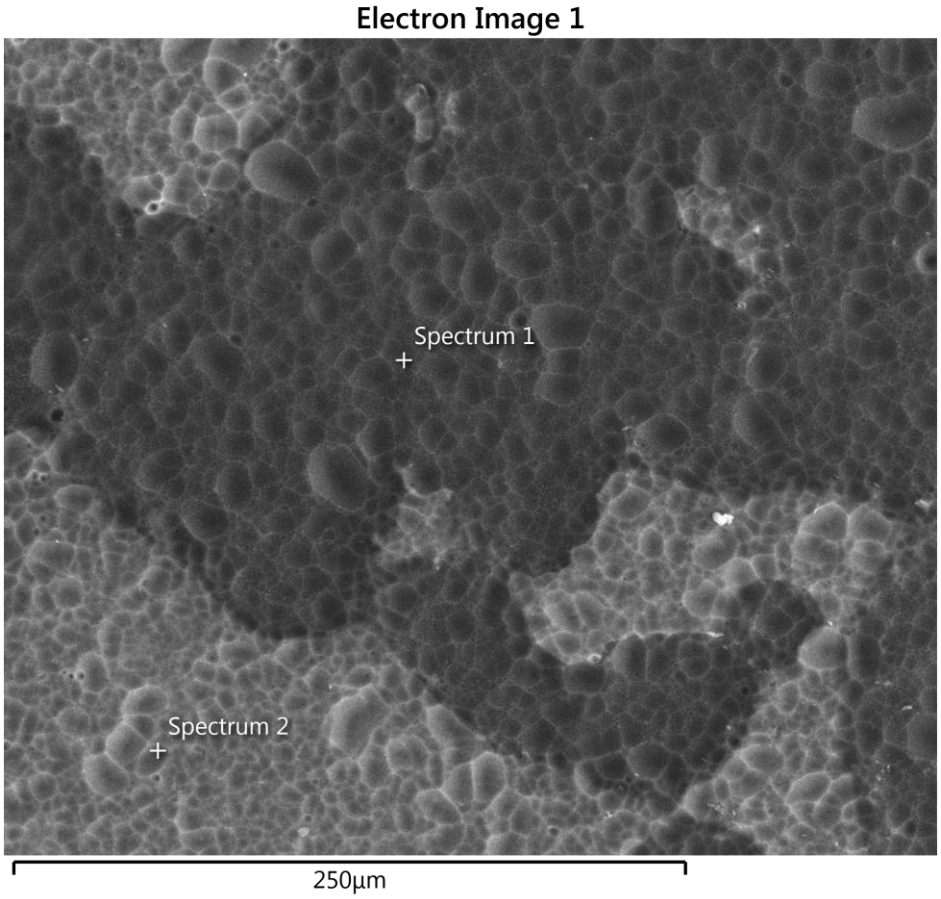


Рис. А.1 - Поверхня кремнієвого анода, що досліджується.

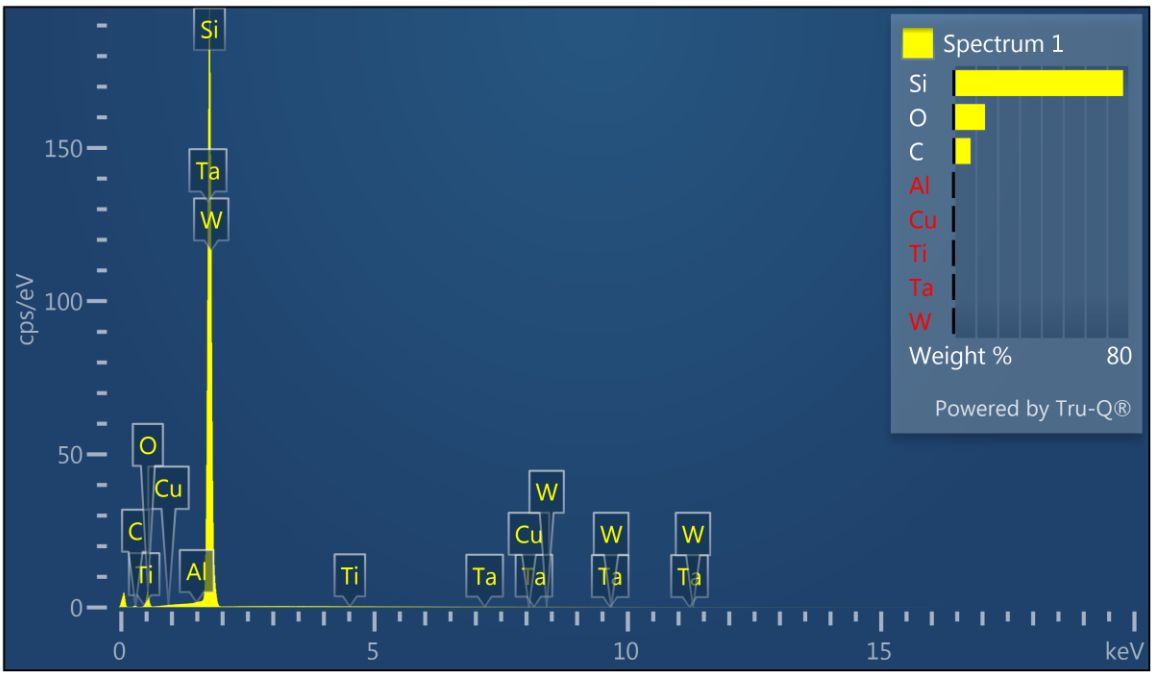


Рис. А.2 Спектр 1, який був знятий на більш протравленій поверхні електроду.

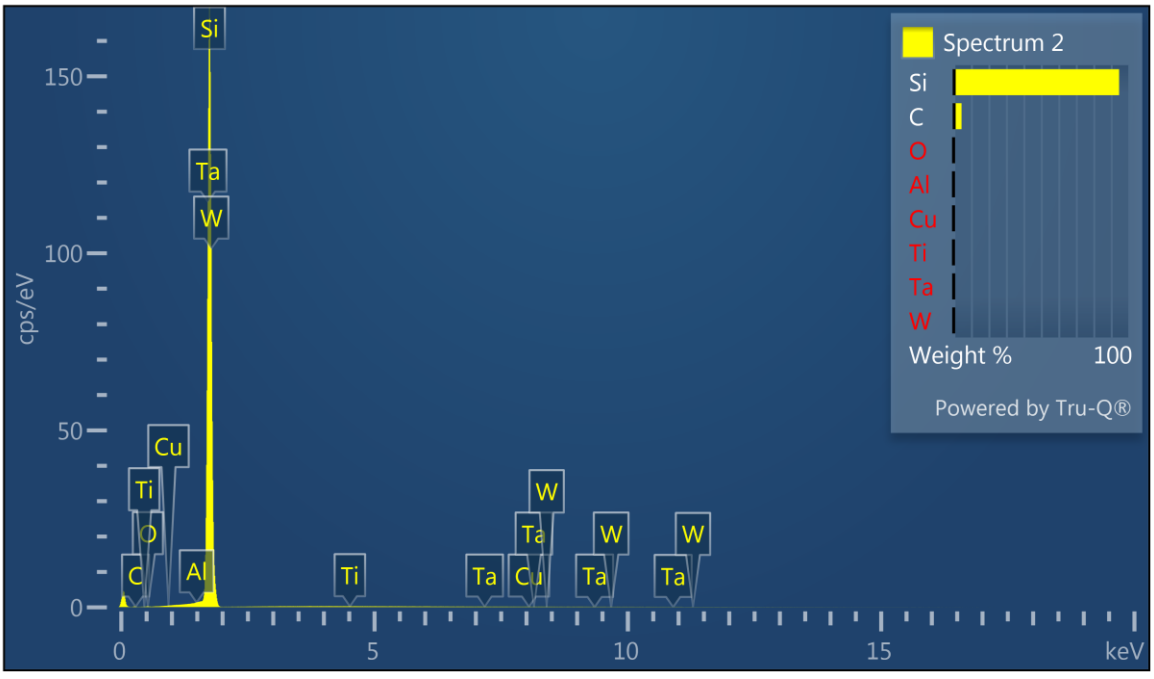


Рис. А.3 - Спектр 2, який був знятий на цілій поверхні електроду.

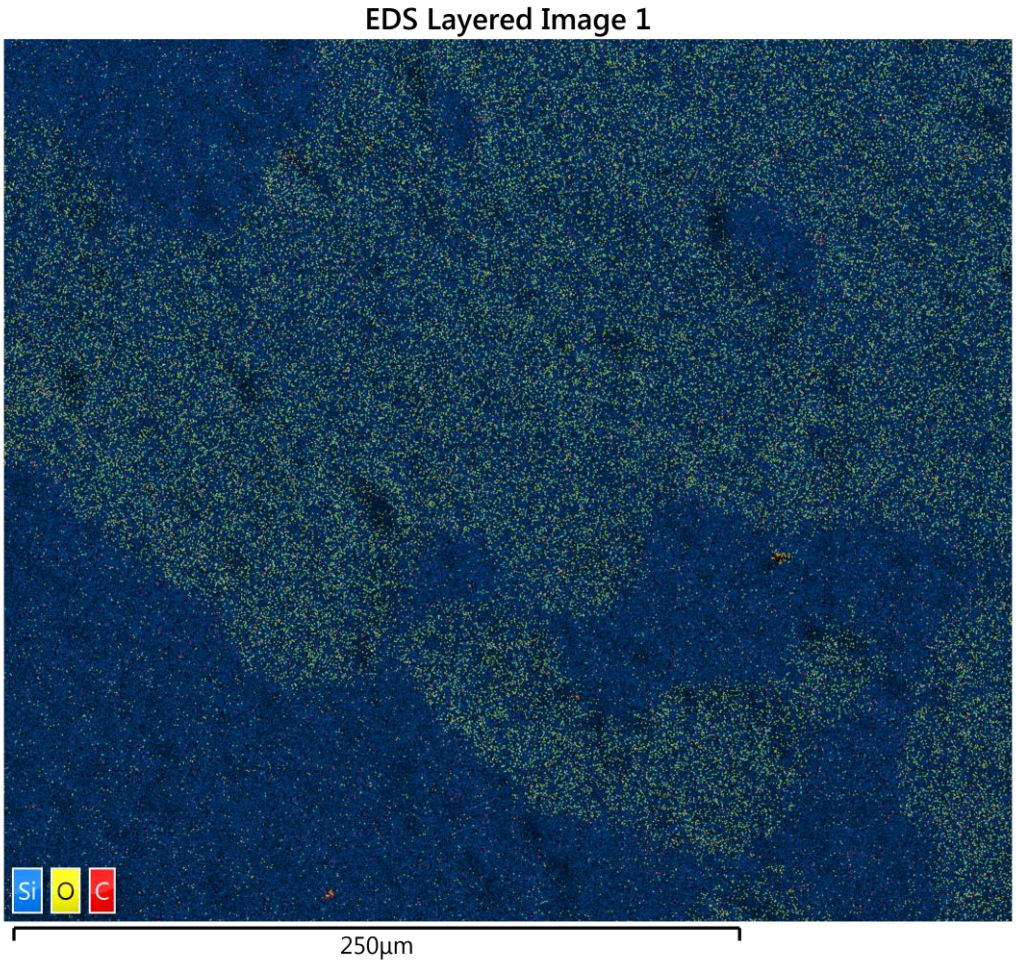


Рис. А.4 – Загальний знімок ЕДС – дослідження обраної ділянки електроду.

Рисунки А.5 – А.6 були отримані при досліджені катода, на якому відбувалося травлення з напругою 0,5В.

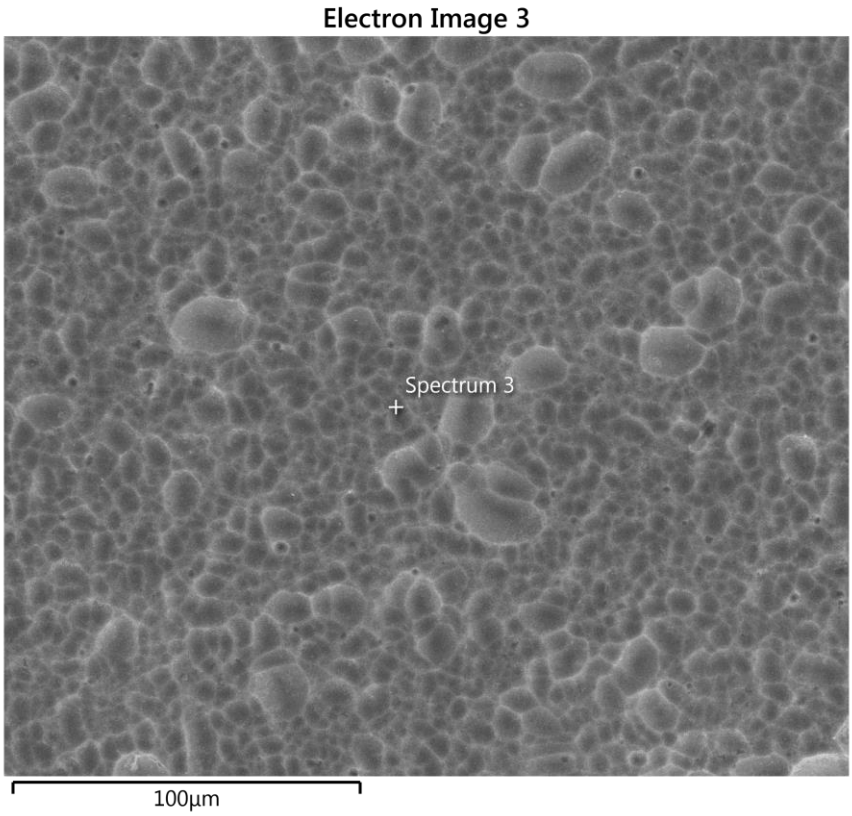


Рис. А.5 - Поверхня кремнієвого катода, що досліджується.

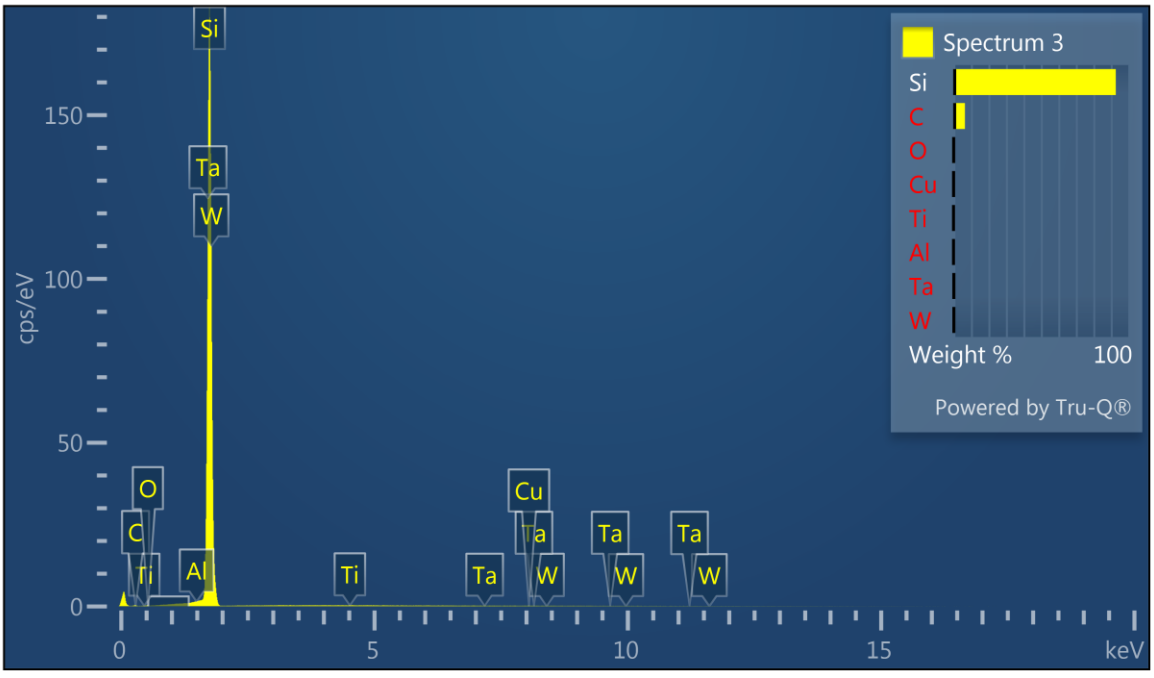


Рис.А.6 - Спектр 3, який був знятий поверхні катода

Рисунки А.7 – А.9 були отримані при досліджені анода, на якому відбувалося травлення з напругою 5В.

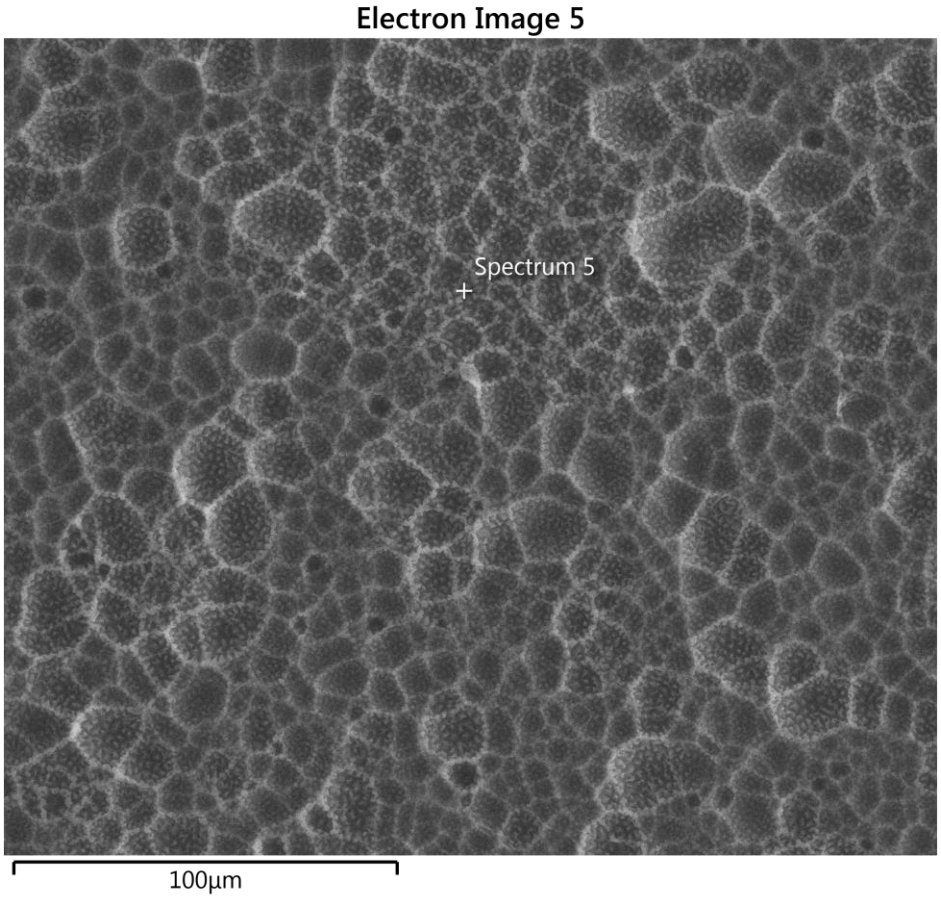


Рис. А.7 - Поверхня кремнієвого анода, що досліджується.

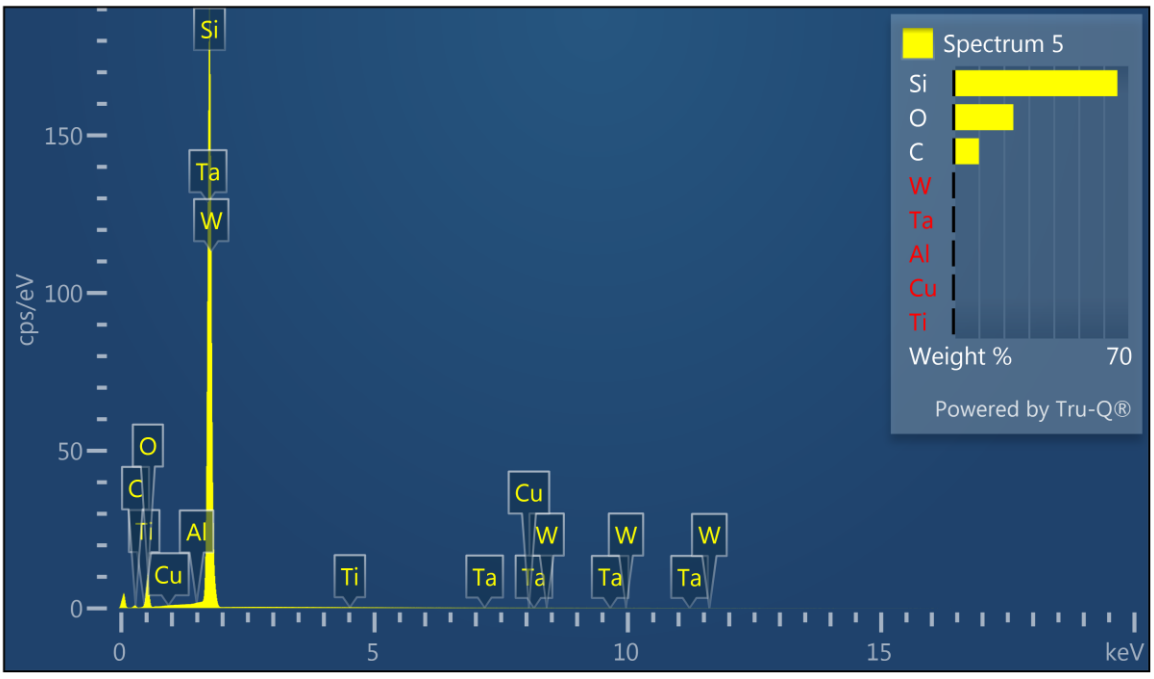


Рис. А.8 – Спектр 5, який був знятий поверхні анода.

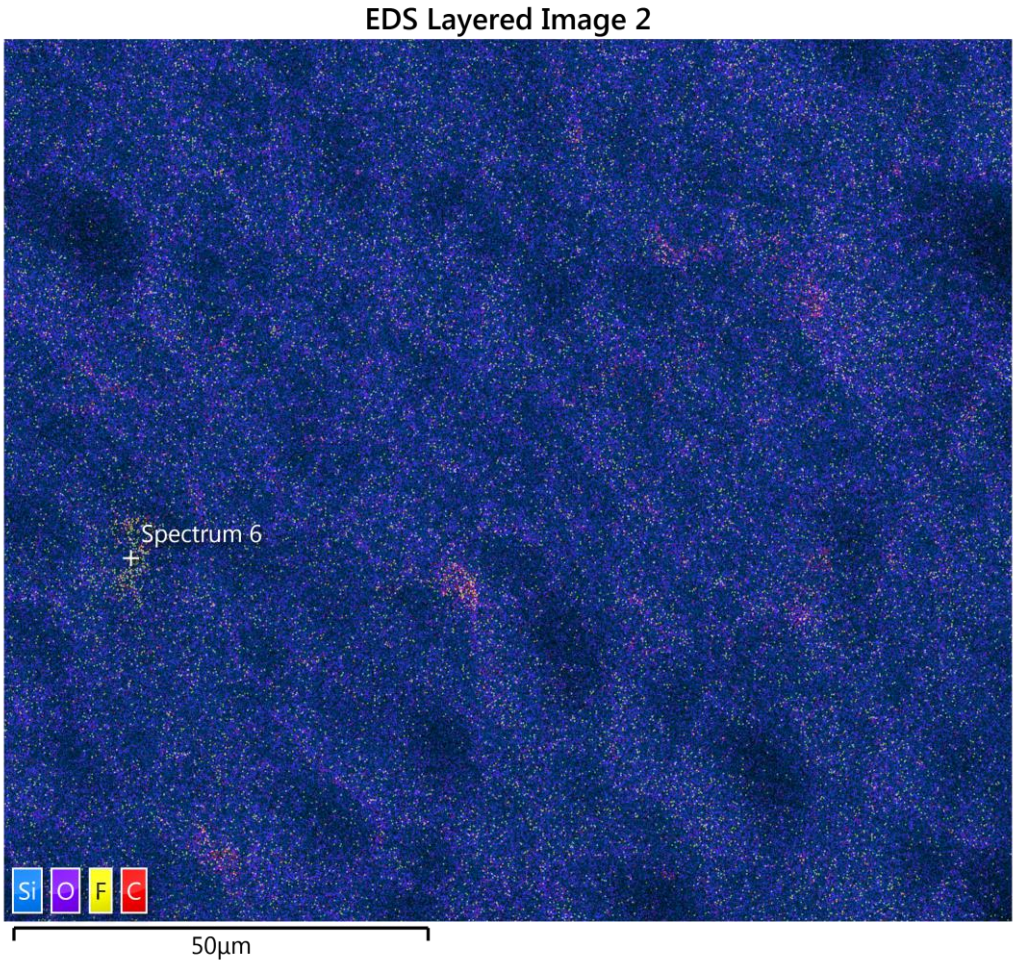
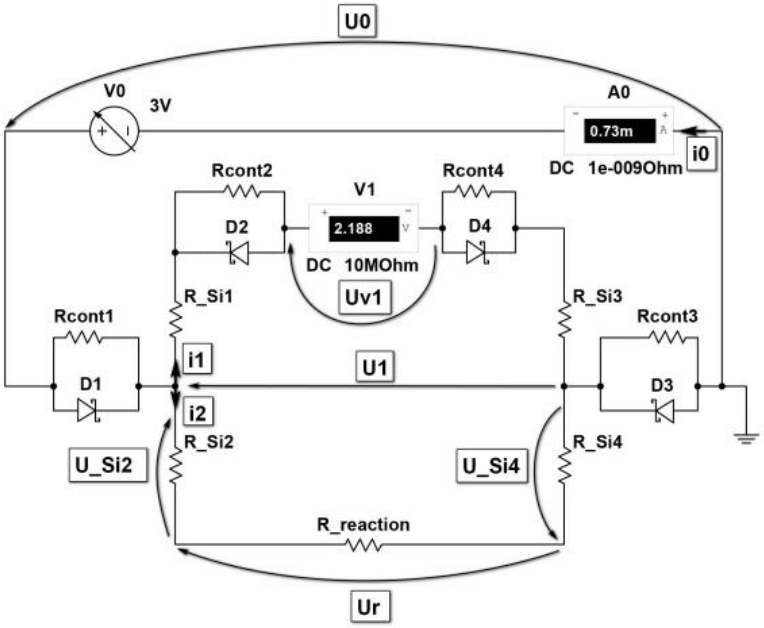


Рис. А.9 - Загальний знімок ЕДС – дослідження обраної ділянки електроду.

ДОДАТОК Б

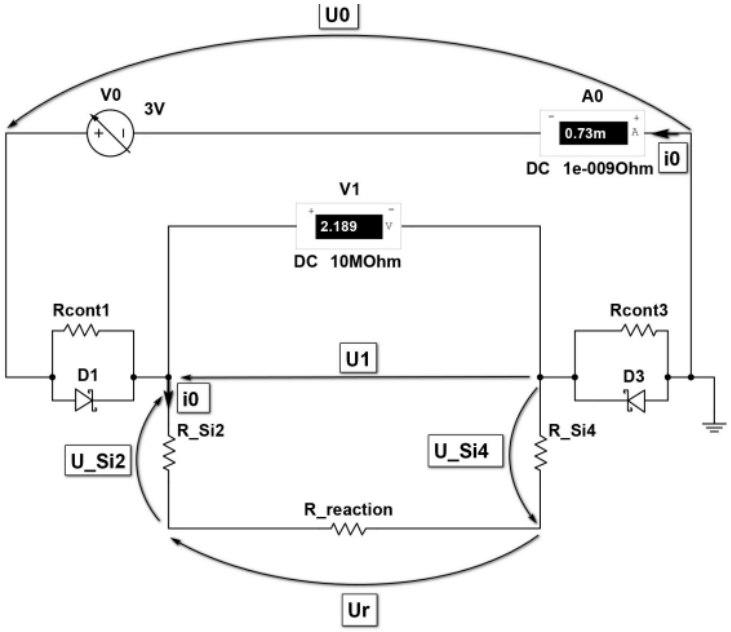
Загальна еквівалентна електрична схема проведеного дослідження.



R_V1 = 10 МОм,
R_Si1, R_Si2, R_Si3, R_Si4, Rcont1, Rcont2, Rcont3, Rcont4 - порядка одиниць кОм, звідси:

1) R_V1 >> (R_Si1+R_cont2+Rcont4+RSi3) → Uv1 ≈U1
2) R_V1 >> (R_Si2+R_reaction+R_Si4) → i1 ≈ 0 → i2 ≈ i0

Таким чином отримуємо наступну спрощену схему:



U1 - вимірюємо вольтметром
i0 - вимірюємо амперметром
U_Si2+U_Si4 - визначаємо за допомогою попередньо виміряної ВАХ електродів
Ur=U1-(U_Si2+U_Si4)
i0(Ur) - ВАХ електрохімічної ячейки
R_reaction - включає в себе опір електроліту та опір інтерфейсів електроліт-електрод. Та може змінюватися, наприклад, під впливом світла