

**Физико-химические
основы технологии
электронных средств**

Часть 1

• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •

Министерство образования и науки Российской Федерации

Тамбовский государственный технический университет

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ**

Часть 1

Лабораторные работы для студентов 3 и 4 курсов
дневной и заочной форм обучения специальности 210200

Тамбов

• Издательство ТГТУ •
2004

УДК 621.3.049.77
ББК 3 844-06 я 73-5
Ф48

Утверждено Редакционно-издательским советом университета

Рецензент

Кандидат физико-математических наук, доцент
А.М. Подкауро

Составители:

В.П. Шелохвостов, С.Н. Баршутин

Ф48 Физико-химические основы технологии электронных средств: Лаб. работы / Сост.: В.П. Шелохвостов, С.Н. Баршутин. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. Ч. 1. 32 с.

Представлены лабораторные работы по основным физико-химическим процессам в технологии электронных средств: элементы, компоненты и топология интегральных средств, влияние температуры на скорость химической реакции, электролиз, химическое травление, очистка подложек, окисление кремния.

Предназначены для студентов 3 и 4 курсов дневной и заочной форм обучения специальности 210200.

УДК 621.3.049.77
ББК з 844-06 я 73-5

© Тамбовский государственный
технический университет
(ТГТУ), 2004

Учебное издание

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ

Часть 1

Лабораторные работы

Составители:
ШЕЛОХВОСТОВ Виктор Прокопьевич,
БАРШУТИН Сергей Николаевич

Редактор В.Н. Митрофанова
Инженер по компьютерному макетированию Т.А. Сынкова

Подписано к печати 2.11.2004
Формат 60 × 84/16. Гарнитура Times. Бумага газетная. Печать офсетная
Объем: 1,86 усл. печ. л.; 1,80 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. С. 739

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, ул. Советская, 106, к. 14

ЭЛЕМЕНТЫ, КОМПОНЕНТЫ И ТОПОЛОГИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

Цель работы: изучение элементов, компонентов и топологии, предварительное знакомство с основными этапами технологического процесса гибридных интегральных микросхем.

Приборы и принадлежности: бинокулярный микроскоп, комплект масок, подложки с различных операций техпроцесса.

Методические указания

Интегральная микросхема (ИМС) – конструктивно законченное изделие микроэлектронной техники, выполняющее определенную функцию преобразования и обработки сигнала, изготовленное в едином технологическом цикле, воспринимаемое (неразделимой частью) как компонент в устройстве электронной техники.

Интегральные микросхемы чаще всего имеют ряд общих конструктивных элементов (рис. 1.1).

Основной, определяющей тип ИМС, частью является подложка или кристалл 1. В ней или на ее поверхности формируются элементы, реализующие схемотехническую задачу. Корпус 2, крышка 3, внешние 4 и гибкие 5 выводы выполняют ряд вспомогательных задач: защиту от внешних воздействий, коммутацию входных и выходных сигналов, удобство монтажа и т.п.

В зависимости от типа подложки и способа реализации элементов различают полупроводниковые и пленочные ИМС.

В полупроводниковых ИМС элементы выполняются непосредственно в поверхностном слое на небольшом расстоянии друг от друга с коммутацией в виде тонкопленочных дорожек на поверхности.

В полупроводниковых ИМС выполняются с хорошей воспроизводимостью активные элементы (транзисторы, диоды и др.), в то же время нерационально из-за большой площади изготавливать пассивные элементы.

Эта особенность позволяет выполнять множество различных устройств типа генераторов, пускателей, детекторов и др. В пленочных ИМС элементы выполняются на поверхности пассивной подложки (стекло, керамика, ситал и др.) в виде тонких и толстых пленок.

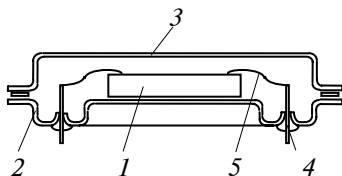


Рис. 1.1 Конструкция интегральной микросхемы:

1 – подложка или кристалл; 2 – корпус; 3 – крышка;
4 – внешние выводы; 5 – гибкие выводы

В пленочных ИМС затруднительно получение активных элементов, однако прекрасные возможности для формирования всего набора пассивных.

Указанные типы микросхем невзаимозаменяемые или конкурирующие, а скорее дополняющие друг друга. В частности, на поверхности полупроводниковых ИМС могут выполняться в виде пленок пассивные элементы (резисторы, конденсаторы и др.). Такие ИМС называют совмещенными.

Система обозначения микросхем

Конструктивно-технологические варианты ИМС регламентируются ГОСТ 18682–73, ОСТ 11.073.915–80 по группам, подгруппам и видам.

Обозначение интегральной микросхемы (рис. 1.2) включает ряд элементов:

- первый элемент – цифра, обозначающая группу (1, 2, 3, ..., 8); группа определяет конструктивно-технологический вариант: 1, 5, 6, 7 – полупроводниковые; 2, 4, 8 – гибридные; 3 – пленочные и другие;
- второй элемент – две (от 00 до 99) или три цифры (от 000 до 999), означают порядковый номер разработки ИМС;
- третий элемент – две буквы, обозначающие подгруппу и вид ИМС; подгруппа дает представление о функциональном назначении и обозначается одной буквой; внутри подгруппы идет разделение на

виды. Ниже приведена справочная информация в виде перечислений наименований подгрупп с их буквенным обозначением; в скобках даны обозначения и наименования видов;

• **ЧЕТВЕРТЫЙ ЭЛЕМЕНТ – УСЛОВНЫЙ НОМЕР РАЗРАБОТКИ ИМС ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОМУ ПРИЗНАКУ В ДАННОЙ СЕРИИ, СТАВИТСЯ В СЕРИЯХ РАЗРАБОТОК ИМС, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В АППАРАТУРЕ И ИМЕЮЩИХ ЕДИНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИСПОЛНЕНИЕ.**

Генераторы (Г) [ГС – гармонических сигналов, ГГ – прямоугольных, ГЛ – линейно изменяющиеся сигналы, ГФ – специальной формы, ГМ – шума, ГП – прочие]; **логические элементы (Л)** [ЛИ-элемент И, ЛЛ – ИЛИ, ЛН – НЕ, ЛМ – И-ИЛИ, ЛБ – НЕ/ИЛИ-НЕ, ЛР – И-ИЛИ-НЕ, ЛК – И-ИЛИ-НЕ/И-ИЛИ, ЛА – И-НЕ]; **детекторы (Д)** [ДА – амплитудные, ДИ – импульсные, ДИ – частотные, ДФ – фазовые, ДП – прочие]; **коммутаторы и ключи (К)** [КТ – тока, КН – напряжения, КП – прочие]; **многофункциональные схемы (Х)** [ХК – комбинированные, ХП – прочие]; **модуляторы (М)** [МА – амплитудные, МС – частотные, МФ – фазовые, МИ – импульсные, МП – прочие]; **наборы элементов (Н)** [НД – диодов, НТ – транзисторов, НР – резисторов, НЕ – конденсаторов, НК – комбинированные, НП – прочие]; **преобразователи (П)** [ПС – частоты, ПФ – фазы, ПФ – длительности, ПН – напряжения, ПМ – мощности, ПУ – уровня (согласователь), ПА – код-аналог, ПВ – аналог-код, ПР – код-код, ПП – прочие]; **схемы вторичных источников питания (Е)** [ЕВ – выпрямители, ЕМ – преобразователи, ЕН – стабилизаторы напряжения, ЕТ – стабилизаторы тока, ЕП – прочие]; **схемы задержки (Б)** [БМ – пассивные, БР – активные, БП – прочие]; **схемы селекции и сравнения (С)** [СА – амплитудные (уровня и сигнала), СВ – временные, СС – частотные, СФ – фазовые, СП – прочие]; **триггеры (Т)** [ТВ – типа В, ТР – типа Р, ТМ – типа М, ТТ – типа Т, ТП – динамические, ТЛ – Шмидта, ТК – комбинированные, ТП – прочие]; **усилители (У)** [УВ – высокой частоты, УР – промежуточной, УИ – импульсных сигналов, УЕ – повторители, УЛ – считывания и воспроизведения, УМ – индикации, УТ – постоянного тока, УД – операционные и дифференциальные, УП – прочие]; **фильтры (Ф)** [ФВ – верхних частот, ФН – нижних частот, ФБ – полосовые, ФР – режекторные, ФП – прочие]; **формирователи (А)** [АГ – импульсов прямоугольной формы, АФ – импульсов специальной формы, АА – адресных токов, АР – разрядных токов, АП – прочие]; **элементы запоминающих устройств (Р)** [РМ – матрицы-накопители оперативных запоминающих устройств, РВ – матрицы-накопители постоянных запоминающих устройств, РУ – матрицы-накопители оперативных запоминающих устройств со схемами управления, РЕ – матрицы-накопители постоянных запоминающих устройств со схемами управления, РП – прочие]; **элементы арифметических и дискретных устройств (И)** [ИР – регистры, ИМ – сумматоры, ИЛ – полусумматоры, ИЕ – счетчики, ИВ – шифраторы, ИД – дешифраторы, ИК – комбинированные, ИП – прочие].

На рис. 1.2 в качестве примера приведена структура условного обозначения ИМС 140УД11.

Функциональная сложность оценивается **степенью интеграции, интегральной плотностью** элементов на подложке и **плотностью упаковки**.

Степень интеграции понимают как число элементов и компонентов на кристалле (подложке) в различном представлении; количественно ее оценивают числом активных элементов на кристалле N или коэффициентом K_N

$$K_N = \lg N, \quad (1.1)$$

где K_N – степень интеграции ИМС; N – число активных элементов на кристалле [подсчитывается по принципиальной электрической схеме или непосредственно по топологии кристалла (модуля) с использованием увеличения 50–100^x].

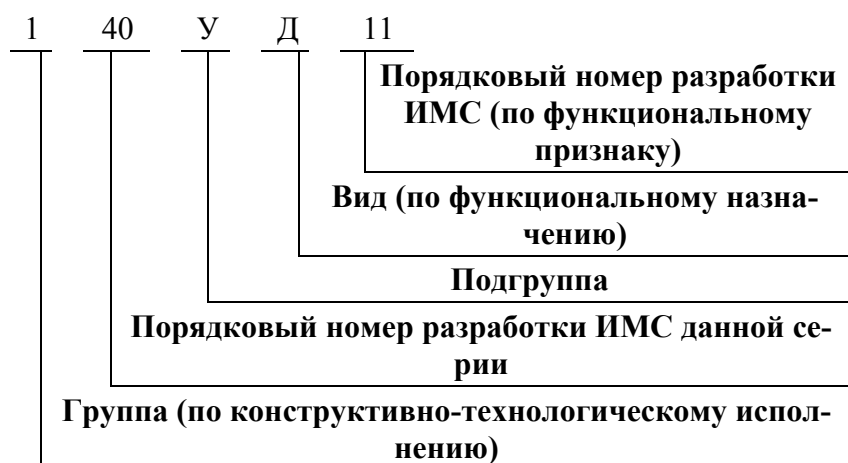


Рис. 1.2 Структура условного обозначения ИМС

Степень интеграции (СИ) является общим показателем уровня производства микросхем и употребляется для характеристики микросхем; необходимость введения такого параметра вызвана тем, что современные микросхемы по количеству активных элементов различаются на несколько порядков. Для характеристики уровня технологических процессов введено понятие интегральной плотности, определяемое как число элементов, приходящихся на единицу площади подложки

$$W = \frac{N}{S_{\text{п}}} = \frac{W^{KN}}{S_{\text{п}}}, \quad (1.2)$$

где W – интегральная плотность элементов на подложке; $S_{\text{п}}$ – площадь подложки (кристалла) микросхемы, мм², см².

Плотность упаковки отражает соотношение размеров наиболее важного компонента микросхемы (подложки) и внешних ее размеров. Плотность упаковки оценивается как отношение числа элементов и компонентов микросхемы к площади, занимаемой этой микросхемой на плате

$$W^1 = \frac{N}{S_{\text{м}}}, \quad (1.3)$$

где W^1 – плотность упаковки; $S_{\text{м}}$ – площадь, занимаемая микросхемой на плате, см².

В случае, если выводы находятся в пределах проекции корпуса, то $S_{\text{м}}$ соответствует площади проекции корпуса, см².

Употребление для характеристики сложности микросхемы таких терминов как большая интегральная схема (БИС), сверхбольшая ИМС (СБИС), ультрабольшая ИМС (УБИС) связано со степенью интеграции; степень интеграции БИС – 3, СБИС – 4-5, УБИС – 6-8. В таких микросхемах элементы выполнены предельно малых размеров и дальнейшее увеличение степени интеграции связано в большей степени с увеличением площади кристалла.

Расширение функциональной сложности микроэлектронных устройств на ближайшее будущее связывают использованием в них БИС и СБИС в качестве элементной базы. Плотность упаковки элементов микроэлектронных устройств такого типа предлагается оценивать не только на площади, но и в объеме

$$\gamma_V = N / V, \quad (1.4)$$

где γ_V – плотность упаковки элементов в объеме, шт/см³; N – число активных элементов в микроэлектронном устройстве, например, в функциональной ячейке (ФЯ); V – объем микроэлектронного устройства, см³.

Распространена оценка качества компоновки микроэлектронных устройств коэффициентами дезинтеграции площади q_s , объема q_V и массы q_m в принятом варианте

$$q_s = \frac{S}{S_N}; \quad (1.5)$$

$$q_V = \frac{V}{V_m}; \quad (1.6)$$

$$q_m = \frac{m}{m_N}, \quad (1.7)$$

где S , V , m – полные суммарные площадь, объем и масса микроэлектронного устройства или ФЯ; S_N , V_m , m_N – суммарные площадь, объем и масса полезной (схемной) части микроэлектронного устройства или ФЯ.

Коэффициенты дезинтеграции показывают степень дезинтеграции микроэлектронной элементной базы в законченных изделиях микроэлектронной аппаратуры или потери показателей качества, достигнутые в интегральных микросхемах; чем ближе значения коэффициентов к единице, тем ближе уровень разработки конструкции к уровню, достигнутому в интегральных микросхемах.

Порядок выполнения работы

1 Изучить конструкцию предложенной ГИМС, расшифровать условные обозначения, основные компоненты ИМС, их взаимное расположение, способы соединения.

2 Изобразить эскиз сборки, включающий корпус, крышку, выводы, подложку с указанием способов крепления, герметизации.

3 Воспроизвести в эскизе топологию микросхемы. Следует иметь в виду, что:

- резистивные пленки всегда имеют более темный зеркальный оттенок по сравнению с проводящими пленками:

- пленки тантала и нитрида титана практически неотличимы друг от друга;

- самый светлый оттенок, благодаря большой площади, имеют обкладки конденсаторов;

- поверхность подложки с пленкой тантала после грунтовой термообработки приобретает перламутровый оттенок;

- по периметру подложки можно видеть границу между поверхностью подложки (чистый белый цвет) и краем подложки с отожженной пленкой тантала (перламутровый цвет);

- в качестве изоляции поверхности в листах монтажа активных элементов используется монооксид германия, имеющий желтый цвет;

- в случае последовательного выполнения резисторов и последующего проводящего слоя на всю поверхность можно видеть границы топологического рисунка резисторов.

При воспроизведении топологии следует также найти и изобразить ключ, например, треугольник в одном из углов подложки.

4 По топологическому рисунку воспроизвести принципиальную электрическую схему.

5 Ознакомиться с основным технологическим процессом по образцам подложек, взятым с различных операций: чистая подложка (указать тип материала); подложка с напыленными резистивными пленками; свободная маска с рисунком, соответствующим топологии резистора; подложка с напыленной металлической разводкой и резистивными пленками; маска для металлической разводки; маски для изготовления конденсаторов; подложки с выполненными резисторами, конденсаторами, металлической разводкой; подложки после нанесения всех необходимых слоев и после разделения на модули, соответствующие готовой микросхеме (процесс разделения обычно выполняется скрайбированием); подложки после монтажа в корпусе; микросхема с монтажом навесных компонентов; микросхема после разварки выводов; готовая герметизированная микросхема.

При изучении технологического процесса следует параллельно знакомиться с принципиальной схемой важнейших операций и приспособлениями.

6 Ознакомиться с маршрутной картой изготовления ГИМС.

Обратить внимание на последовательность операций, на используемые приспособления, оборудование.

7 Для представленной микросхемы составить блочную маршрутную технологию с включением в каждый блок ряда элементарных сходных операций.

Содержание отчета

Название, цель работы, эскиз конструкции и топологии ИМС, принципиальная электрическая схема ИМС, маршрутная технология.

Контрольные вопросы

1 Основные материалы, применяемые при изготовлении ИМС.

2 Технологические ограничения при разработке топологии ИМС.

3 Последовательность нанесения пленочных слоев.

4 Методы получения рисунка схемных элементов.

5 Причины выполнения активных элементов в дискретном виде.

Лабораторная работа 2

Влияние
химической реакции

температуры

на

скорость

Цель работы: выявление влияния температуры раствора на скорость химической реакции; установление взаимосвязи между температурой раствора и величиной константы скорости химической реакции.

Приборы и принадлежности: термостабильная печь, градусник, исходные компоненты химической реакции, весы, стеклянная посуда, индикаторы.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию (ЭБР) в закрытой системе



При протекании одной стадии элементарной реакции должен быть преодолен только один энергетический барьер.

Все молекулы А и В, с суммарной энергией превышающей величину E энергетического барьера, прореагируют с образованием продуктов реакции. Доля прореагировавших молекул будет пропорциональна вероятности их столкновения, что пропорционально произведению концентраций c_A и c_B .

Из этого следует, что скорость w (ЭБР) равна

$$w = k c_A c_B, \quad (2.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности (константа скорости).

Зависимость скорости реакции от температуры определяется зависимостью от ее константы скорости реакции. С другой стороны скорость химической реакции для элементарных реакций первого порядка равна

$$w = dc_A/dt = kc_A, \quad (2.2)$$

Разделив переменные получим

$$kdt = -\frac{dc}{c}. \quad (2.3)$$

После интегрирования в пределах от 0 до t и от c_0 до c концентрация становится равной

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (2.4)$$

где c_0 – начальная концентрация исходных веществ; t – время.

Обычно для характеристики скорости реакции пользуются временем полураспада $t_{1/2}$ (промежуток времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества $c = 0,5c_0$). Таким образом

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}, \quad (2.5)$$

где $0,693 = \ln(2)$.

$t_{1/2}$ не зависит от концентрации исходного вещества и зависит только от k , которая сильно зависит от температуры.

Для большинства реакций k определяется по уравнению Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.6)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации. Предэкспоненциальный множитель для элементарных реакций может быть вычислен теоретически из молекулярно-кинетической теории.

По этим данным A в малой степени зависит от температуры и по сравнению с экспоненциальным множителем для большинства реакций $A(T) \approx \text{const}$.

Рассмотрим способы расчета энергии активации E и предэкспоненциального множителя A по опытными данными.

Прологарифмируем уравнение Аррениуса

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (2.7)$$

На графике (рис. 2.1) в координатах $\ln(k) - 1/T$ опытные точки располагаются на прямой линии под углом Θ к оси абсцисс и с угловым коэффициентом, равным E/R , откуда:

$$E = R \operatorname{tg}(\Theta); \quad (2.8)$$

$$\ln(A) = \ln(k) + \frac{E}{RT}. \quad (2.9)$$

Скорость реакции w определяется при нескольких температурах, и если известен кинетический закон реакции при одной температуре, то константа скорости реакции вычисляется при разных температурах

$$k = \frac{w}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}}. \quad (2.10)$$

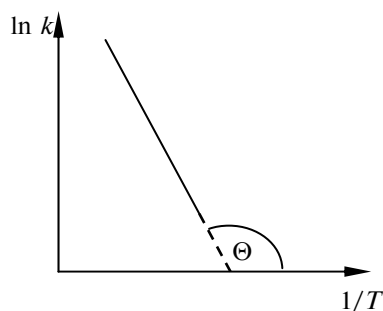


Рис. 2.1 Влияние температуры на константу скорости

Чтобы рассчитать аналитически энергию активации вычисляют k_n для двух температур и подставляют в уравнение

$$E = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{nT_2}}{k_{nT_1}}. \quad (2.11)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОДСТАНОВКИ, СОСТОЯЩИЙ В ТОМ, ЧТО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЛЯ СООТВЕТСТВУЮЩИХ МОМЕНТОВ ВРЕМЕНИ ПОДСТАВЛЯЮТ В ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ РАЗНЫХ ПОРЯДКОВ:

НУЛЕВОГО ПОРЯДКА (МОЛЬ · Л⁻¹ · С⁻¹) $k_0 = \frac{x}{\tau}; \quad (2.12)$

где определяется как $x = a - (a - x); \quad (2.13)$

первого порядка (с⁻¹) $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad (2.14)$

второго порядка для равных начальных концентраций (л · моль⁻¹ · с⁻¹)

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right); \quad (2.15)$$

второго порядка для разных начальных концентраций (л · моль⁻¹ · с⁻¹)

$$k_2 = \frac{1}{\tau (a_A - a_B)} \ln \frac{a_B (a_A - x)}{a_A (a_B - x)}, \quad (2.16)$$

где a , a_A , a_B – начальные концентрации исходных веществ.

В этом методе подтверждением порядка является постоянство значений констант, вычисленных по уравнению данного порядка.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

1 Согласно варианту задания (по табл. 2.3 и рис. 2.4) воспроизвести кинетические кривые (рис. 2.2).

2 Для двух температур произвести расчеты констант скорости для различного порядка реакции, после чего заполнить табл. 2.1

Значения строки $(a - x)$ определяется по графику для времен 60, 120, 180, 240, 300 с и двух температур. Значение m равно значению экспоненты в начальной концентрации a . k_n определить по соотношениям (2.12) – (2.16), где n – порядок реакции (0, 1, 2).

Постоянство значений k_n определяет порядок реакции, т.е. у которого k_n имеет меньший разброс в зависимости от времени, тот и порядок реакции.

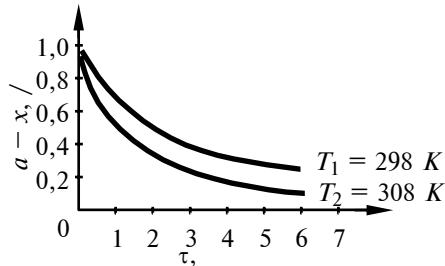


Рис. 2.2 Экспериментальные кинетические кривые, полученные при двух разных температурах

Таблица 2.1

T, К	τ, с	60	120	180	240	300
		0	0	0	0	0
T ₁	$(a - x) \cdot 10^{-m}$, моль · л ⁻¹					
	k_0 , моль · л ⁻¹ · с ⁻¹					
	k_1 , с ⁻¹					
	k_2 , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹					
T ₂	$(a - x) \cdot 10^{-m}$, моль · л ⁻¹					
	k_0 , моль · л ⁻¹ · с ⁻¹					

	$k_1, \text{с}^{-1}$					
	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$					

- 3 Вычисляем среднее значение константы скорости $k_{nT_{1,2}}$ только для установившейся реакции.
- 4 По соотношению (2.11) определяем энергию активации.
- 5 По формуле (2.9) определяем предэкспоненциальный множитель.
- 6 Заменяем в уравнении (2.6) A и E на числовое значение и строим график зависимости константы скорости k от температуры T в интервале от 273 до 373 К с шагом 10 К.

Пример выполнения

Даны две кинетические кривые, полученные экспериментальным путем при двух температурах: $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = 308 \text{ К}$ для реакции $A + B = M + N$. Исходная концентрация $a = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

k_n определяется по соотношениям (2.12) – (2.16).

Как видно из табл. 2.2, константы скорости при обеих температурах в пределах ошибки эксперимента получились постоянными, что подтверждает второй порядок реакции. Среднее значение константы скорости равно:

$$k_{2,298} = 0,85 \pm 0,01 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{2,308} = 2,38 \pm 0,02 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таблица 2.2

T , К	τ , с	6 0	1 2 0	1 8 0	2 4 0	3 0 0
298	$(a - x) \cdot 10^{-2}$, моль/л	0,66 0	0,50 0	0,40 0	0,33 0	0,28 0
	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0,85 0,85 0,85	0,85 0,85 0,85	0,85 0,85 0,85	0,85 0,85 0,85	0,85 0,85 0,85
		0,6 3 6	0,3 5 3	0,5 3 6	0,3 3 6	0,28 3 6
308	$(a - x) \cdot 10^{-2}$, моль/л	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	2,38 2,38 2,38	2,38 2,38 2,38	2,38 2,38 2,38	2,38 2,38 2,38	2,38 2,38 2,38
		0,4 1 2 4 0	0,3 6 2 3 9	0,3 9 2 3 7	0,3 5 2 3 6	0,3 2 2 3 9

Значение констант скоростей при двух разных температурах дает возможность определить энергию активации (2.11) и предэкспоненциальный множитель по формуле (2.9):

$$E = \frac{298 \cdot 308 \cdot 8,314}{10} \ln \left(\frac{2,38}{0,85} \right) = 78\,569 \text{ Дж/моль};$$

$$\ln(A) = \ln(0,85) + \frac{78\,569}{298 \cdot 8,314} = 31,55;$$

$$A = 5,05 \cdot 10^{13}.$$

После определения E и A по соотношению (2.6) строим график (рис. 2.3).

Таблица 2.3

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

№ п/ п	РЕАКЦИЯ	Концентрация, моль/л		Температура, К	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>T</i> ₁	<i>T</i> ₂
1	CH ₄ +Cl ₂ →CH ₃ Cl+HCl	1·10 ⁻³	—	350	360
2	CH ₄ +Br ₂ →CH ₃ Br+HBr	1·10 ⁻³	—	354	360
3	CH ₄ +F ₂ →CH ₃ F+HF	1·10 ⁻²	—	350	360
4	CH ₃ CH ₃ +Cl ₂ →CH ₃ CH ₂ Cl+HCl	1·10 ⁻¹	—	298	308
5	CH ₃ CH ₃ +F ₂ →CH ₃ CH ₂ F+HF	1·10 ⁻²	—	298	315
6	C ₆ H ₆ +Cl ₂ →C ₆ H ₅ Cl+HCl	1·10 ⁻³	—	340	350
7	CH ₃ Cl+H ₂ O→CH ₃ OH+HCl	1·10 ⁻³	—	340	350
8	CH ₃ CH ₂ Cl+H ₂ O→CH ₃ CH ₂ OH+HCl	1·10 ⁻¹	—	340	352
9	CH ₂ =CH ₂ +H ₂ O→CH ₃ CH ₂ OH	2·10 ⁻³	1·10 ⁻³	298	308
10	HC≡CH+H ₂ O→CH ₃ CHO	2·10 ⁻²	1·10 ⁻²	298	310
11	CH ₂ =C=CH ₂ +H ₂ O→CH ₃ COOH ₃	2·10 ⁻²	1·10 ⁻²	298	305
12	CH ₂ =C=CH ₂ +H ₂ →CH ₃ CH=C _H	2·10 ⁻²	1·10 ⁻²	298	310
13	CH ₃ OH+O ₂ →HCOOH+H ₂ O	1·10 ⁻¹	—	298	315
14	CH ₃ CH ₂ OH+O ₂ →CH ₃ COOH+H ₂ O	1·10 ⁻²	—	298	310
15	CH ₃ CH ₃ →CH ₂ =CH ₂ +H ₂	1·10 ⁻³	—	298	308

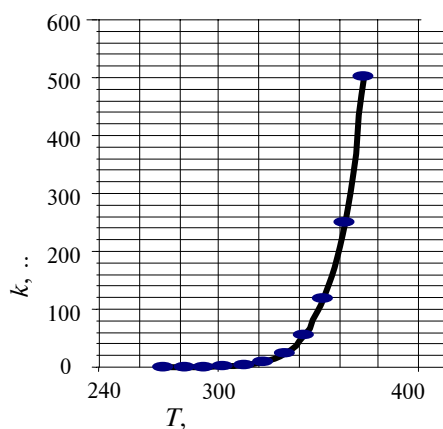


Рис. 2.3 График зависимости константы скорости химической реакции от температуры

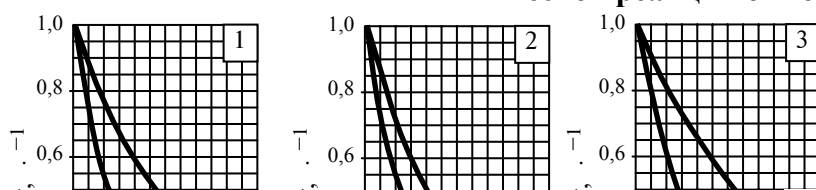


Рис. 2.4 Зависимости концентрации от времени

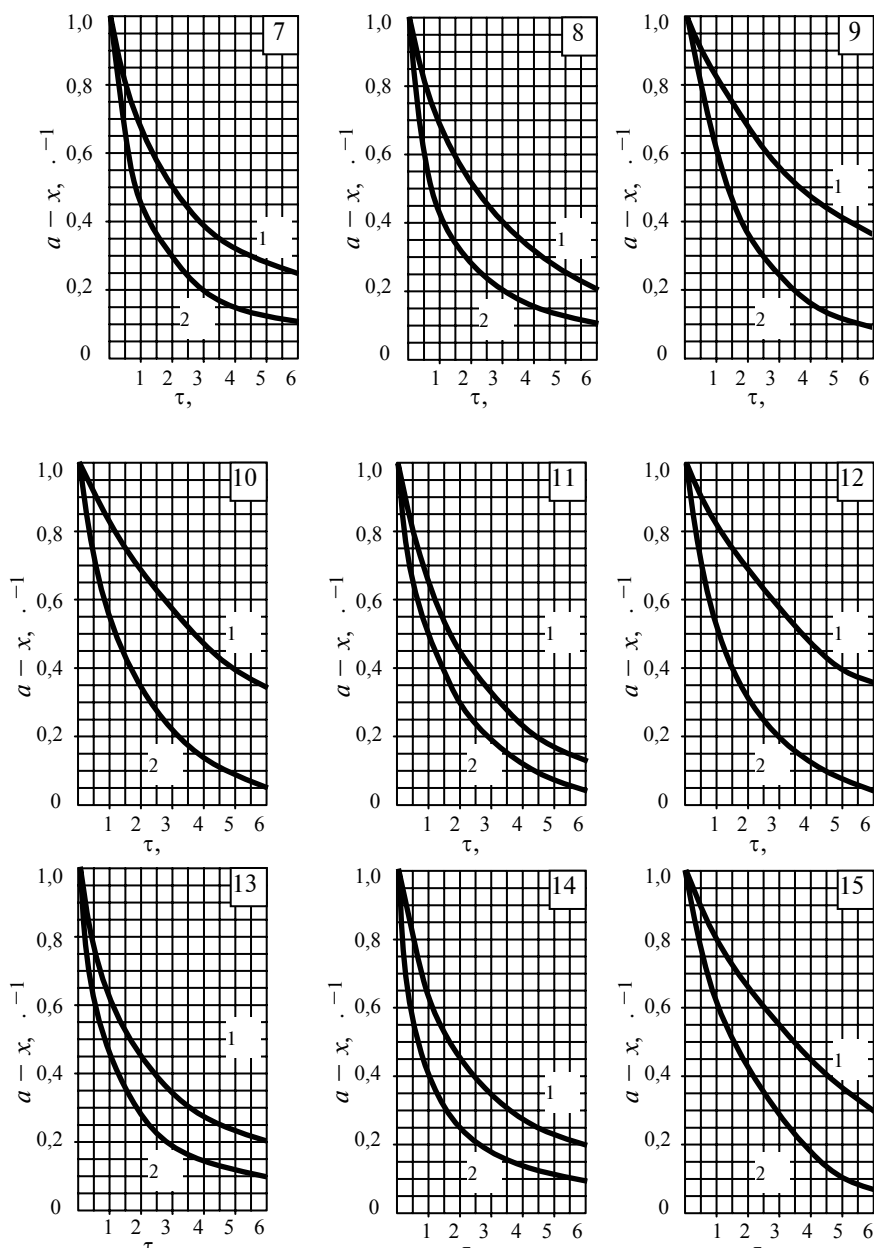


Рис. 2.4 Продолжение

Лабораторная работа 3

ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК

Цель работы: экспериментальное изучение процессов электролиза с инертным и растворимым анодами, изучить процессы электроосаждение металлов.

Приборы и материалы: электролизер с угольными электродами, электролизер типа маленького аквариума с растворимыми анодами (Cu, Ni, Cr), источник постоянного тока, коническая колба емкостью 100, 250 мл.

Растворы: иодида калия, сульфата меди с массовой долей 5 %, тиосульфата натрия эквивалентной концентрации 0,5 моль/л, фенолфталеина, крахмала, раствор I для нанесения медного покрытия (в 1 л воды растворить 250 г сульфата меди и 80-100 концентрированной серной кислоты), раствор 2 для никелирования (в 450 мл воды растворить 25 г кристаллического сульфата никеля, 10 г борной кислоты или 10 г цитрата натрия, немного сахара), раствор 3 для хромирования (в 100 мл . воды растворить 40 г ангидрида хромовой кислоты и точно 0,5 г серной кислоты), спирт, дистиллированная вода.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При взаимодействии электролита и электродов возможно два направления прохождения тока: естественное и вынужденное. Если замкнуть ячейку с помощью электронный проводников, то ток по внешнему участку цепи потечет от положительного электрода ячейки к отрицательному, а внутри ячейки – от отрицательного к положительному (рис. 3.1, а). В этом случае ток возникает из-за собственного напряжения ячейки, т.е. она будет действовать как химический источник тока. Если во внешней цепи имеется источник тока большего напряжения, включенный навстречу ячейки, то под его влиянием ток пойдет в обратном направлении (рис. 3.1, б), и ячейка будет работать как электролизер.

Таким образом, в химическом источнике тока отрицательный электрод является анодом, положительный – катодом. В электролизере, наоборот, отрицательный электрод является катодом, положительный – анодом.

Процессы, протекающие на электродах при пропускании через растворы или расплавы электролитов электрического тока, объединяются общим названием «электролиз». При электролизе могут происходить одновременно несколько химических и электрохимических реакций. Особенность процессов электролиза – пространственное разделение процессов окисления и восстановления.

Между количеством электричества и количеством вещества, образующегося или вступившего на электродах в реакцию, имеются строгие соотношения, подчиняющиеся законам Фарадея.

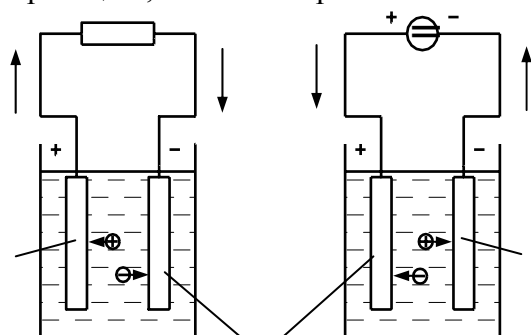


РИС. 3.1 НАПРАВЛЕНИЕ ТОКА ПРИ РАБОТЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА (А) И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА (Б)

Первый закон Фарадея гласит, что количество прореагировавшего при электролизе вещества пропорционально количеству прошедшего через электролит электричества

$$\Delta m = K_3 Q, \quad (3.1)$$

где Δm – количество прореагировавшего вещества; K_3 – электрохимический эквивалент [коэффициент, показывающий, сколько вещества прореагировало при прохождении единицы количества электричества, $K_3 = 0,66 (\text{Cu}^{+2})$], выражаемый в кулонах или ампер-часах; Q – количество электричества.

$$K_3 = \frac{\mu}{neN_A}, \quad (3.2)$$

где μ – молярная масса; n – валентность; e – элементарный заряд; N_A – число Авогадро.

Согласно второму закону, при определенном количестве прошедшего электричества отношение масс прореагировавших веществ равно отношению их химических эквивалентов

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \text{const}, \quad (3.3)$$

где A_1, A_2, A_3 – химические эквиваленты (весовое количество химического элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода или заменяющее одну весовую часть водорода в соединении).

Эффективность процессов электролиза оценивается силой тока, напряжением, плотностью тока, выходом по току, выходом по веществу, расходом электроэнергии на единицу полученного продукта и т.д. Сила тока, или амперная нагрузка на электролизер, характеризует его производительность. Чем выше сила тока, пропускаемого через электролизер, тем больше производительность.

ПРИ ВЫБОРЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ УЧИТЫВАЕТСЯ МНОГО ФАКТОРОВ: ПРИРОДА ИСХОДНОГО И КОНЕЧНОГО ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА, ЭЛЕКТРОЛИТА, УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА И Т.Д. КАТОДЫ ДЕЛАЮТ ИЗ СТАЛИ, МНОГИХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ (РТУТЬ, СВИНЕЦ, ПЛАТИНА, ЦИНК, ОЛОВО, МЕДЬ), ИЗ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ, ИЗ УГЛЯ ИЛИ ГРАФИТА.

Аноды бывают растворимые и нерастворимые. Для нерастворимых анодов большое значение имеет износ, который должен быть минимальным.

Электроды можно включать в электрическую цепь постоянного тока монополярно (рис. 3.2) и биполярно (рис. 3.3). В зависимости от электрической схемы включения электродов ванны бывают монополярными и биполярными.

При биполярном включении ток подводится только к крайним электродам, которые являются монополярными.

Из сказанного следует, что монополярные электролизеры требуют большей силы тока и малых напряжений. Биполярные электролизеры – наоборот: малой силы тока и больших напряжений.

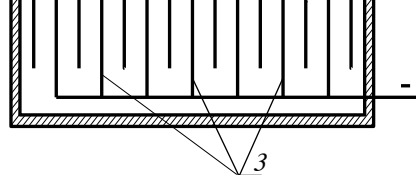


Рис. 3.2 Схема электролизера монополярного типа:
1 – корпус электролизера; 2 – аноды; 3 – катоды

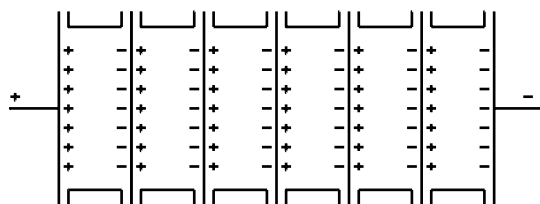


Рис. 3.3 Схема электролизера биполярного типа

Плотностью тока называется отношение силы проходящего через электролизер тока к величине поверхности электрода; плотность тока измеряют в амперах на единицу площади. В промышленности работают с разной плотностью тока – от нескольких сотен до нескольких тысяч ампер на 1 м^2 . Величина плотности тока характеризует количество продукта, получаемого с единицы электродной поверхности, т.е. в конечном счете производительность электролизера.

При электролизе может иметь место расход тока на несколько параллельных электрохимических реакций. Например, при электролизе водных растворов основным реакциям сопутствует реакция разложения воды на кислород и водород, выделяющиеся на аноде и катоде. Чтобы учесть эффективность использования пропущенного через электролизер количества электричества на образование конечного продукта, вводится понятие выхода по току. Выход по току – отношение количества электричества, теоретически необходимого для получения продукта (по закону Фарадея), к практически затраченному количеству электричества. Для уменьшения затрат электроэнергии на побочные электрохимические реакции и повышения выхода по току нужны такие условия электролиза, при которых разложение растворителя минимально.

Существует еще один критерий эффективности процесса – выход по веществу, или отношение количества полученного в результате электрохимической реакции продукта к тому количеству, которое должно образоваться теоретически, исходя из величины загрузки исходного продукта.

Выход по току и выход по веществу обычно выражают в процентах.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Электролиз раствора иодида калия с графитовыми электродами. В коническую колбу налить $3/4$ ее объема раствора иодида калия. Затем добавить по 5 – 6 капель фенолфталеина и крахмала. Раствор перемешать и вылить в электролизер (рис. 3.4). Далее опустить в него графитовые электроды и включить ток.

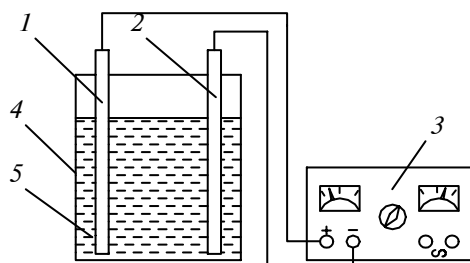


Рис. 3.4 Электролизер с графитовыми электродами:

1 – анод; 2 – катод; 3 – блок питания; 4 – электролитическая ванна;
5 – раствор электролита

Отметить изменение цвета раствора в катодном и анодном пространствах. По окончании опыта анод промыть сначала раствором тиосульфата натрия, а затем дистиллированной водой.

Написать уравнения реакций, происходящих на катоде и аноде. Чем объясняется изменение окраски раствора в катодном и анодном пространствах?

Покрывание медью

1 Тщательно очистить поверхность предмета . Для этого отполировать ее отмученным мелом и последовательно обезжирить разбавленным раствором едкого натра, водой и спиртом.

2 У очищенного изделия измерить массу и подвесить в электролитической ванне (заполненной раствором I), где оно будет служить в качестве катода. Анодом будет служить медная пластинка. Поверхность анода примерно должна быть равна поверхности покрываемого предмета. Поэтому надо всегда следить, чтобы медный анод висел в ванне на такой же глубине, как и катод.

3 Процесс проводить при напряжении 3...4 В и плотности тока 0,02...0,4 А/см² в течение 0,5 часа. Температура раствора в ванне должна составлять 18...25 °С. Плотность анода и покрываемая поверхность должны быть параллельны.

По окончании процесса предмет аккуратно вытащить из электролитической ванны, тщательно промыть сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной и спиртом, подсушить, взвесить и определить массу осажденной меди. Написать уравнения реакций, происходящих на катоде и аноде, а также сравнить теоретическое значение массы осажденной меди с экспериментальными. Теоретическое значение определяется по установленным уравнениям реакции и соотношениям (3.1) и (3.2).

К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е В О П Р О С Ы

- 1 Направления токов в электрохимической ячейке и электролизере.
- 2 Законы Фарадея.
- 3 Вида анодов
- 4 Типы подключения электродов в электролизерах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

Химическое травление

Цель работы: ознакомиться с методами химического травления полупроводниковых и пленочных структур, научиться подбирать растворители для различных материалов и определить время травления.

Приборы и принадлежности: стеклянная посуда, химические реактивы, объекты исследования (кремний, пленки алюминия, меди, хрома).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В технологии электронных средств (ЭС) производят травление (растворение) поверхности различной физико-химической природы и структуры. Знания закономерности процессов, протекающих на границах раздела соприкасающихся фаз твердое тело – жидкость имеет большое значение для анализа и рациональной организации многих технологических операций в производстве ЭС.

При растворении поликристаллических твердых тел и их поверхностей отделяются агрегатные частицы, распадающиеся до молекулярных или атомных размеров в глубине раствора. Монокристаллы, поликристаллы и аморфные материалы представляют собой твердые тела, в которых атомы связаны между собой в определенном порядке. От структуры таких материалов зависит механизм растворения.

Механизм растворения определяется химической природой твердого тела и растворителя. Растворители имеют неорганическую (кислоты, щелочи, соли) или органическую (углеводороды, спирты и др.) природу. Они отличаются по химическому составу и концентрации. В зависимости от этих факторов и температуры определяется скорость растворения обрабатываемой поверхности.

Существует три класса растворов: электролиты, неэлектролиты и металлические расплавы. Электролиты – водные растворы солей, кислот, щелочей и расплавы солей. Неэлектролиты – большинство углеводородов и их производные.

В теории растворов неэлектролитов получены несколько фундаментальных соотношений, определяющих закон растворения в жидкостях (закон Генри, Рауля, Клапейрона-Клаузиуса и др.).

По закону Генри парциальное давление насыщенного пара компонента раствора (p_1) пропорционально его мольной доле (C_1) в растворе

$$p_1 = k C_1, \quad (4.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности (константа Генри).

При равновесии раствора с кристаллами растворителя $p_1 = p_{1\text{тг}}^0$ получаем соотношение называемое уравнение Шредер-Ле Шателье

$$\ln C_1 = -\frac{\Delta Q_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right), \quad (4.2)$$

где $\Delta Q_{\text{пл}}$ – теплота плавления; R – универсальная газовая постоянная; T – температура перехода из одной фазы в другую; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.

Для бесконечно разбавленных двух компонентных растворов можно записать

$$C_2 = \frac{(\Delta Q_{\text{пл}} \Delta T_3)}{R T_{\text{пл}}^2}, \quad (4.3)$$

где ΔT_3 – понижение температуры затвердевания раствора. Поскольку $\Delta Q_{\text{пл}}$, R и $T_{\text{пл}}$ – константы, то $\Delta T_3 = k C_1$, т.е. понижение температуры затвердевания пропорциональна концентрации растворенного вещества.

Кинетика растворения твердых тел

Для определения максимальной производительности растворения важно знать его кинетические характеристики и их зависимости от различных факторов.

Растворение твердого тела происходит в несколько стадий: подвод частиц растворителя к поверхности, контактирование и физико-химическое взаимодействие этих частиц с поверхностью, отвод продуктов реакции от поверхности.

Эффективное время полного растворения вещества определяется из соотношения

$$\tau_{\text{эф}i} = \frac{m}{j_i}, \quad (4.4)$$

где m – количество вещества в данном направлении с единицы поверхности для рассматриваемой стадии; j_i – скорости растворения.

При многостадийной реакции эффективное время определяется, той стадией, которая имеет минимальное значение j_{min} . Такую стадию называют лимитирующей

$$\tau_{\text{эф}\Sigma} = \frac{m}{j_{\text{min}}}. \quad (4.5)$$

Диффузионная кинетика растворения определяется скоростями подвода реагента к поверхности взаимодействия и удаления продуктов реакции. Скорость растворения описывается уравнением

$$j_D = \frac{D}{\delta} (C_S - C_V) = \beta_m (C_S - C_V), \quad (4.6)$$

где D – коэффициент диффузии растворяемого вещества; δ – толщина диффузионного слоя; C_S – концентрация насыщенного раствора у поверхности твердого тела; C_V – концентрация растворяемого вещества в объеме раствора; β_m – коэффициент массопереноса реагента.

Существуют два механизма переноса: молекулярная диффузия и конвекция. Решение уравнения (4.6) имеется только для частных случаев. Скорость растворения для вращающегося диска

$$j_d = 0,62 D^{2/3} \nu_B^{-1/6} n^{1/2} C_S, \quad (4.7)$$

где v_B – кинематическая вязкость раствора; n – число оборотов диска в 1 с.

Для растворяемой пластины расположенной вертикально скорость растворения

$$j_n = 0,7D \left(\frac{v_B}{D} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{g}{4v_B^2 h} \right)^{\frac{1}{4}} C_S, \quad (4.8)$$

где g – ускорение силы тяжести; h – высота пластины.

Скорость растворения твердых тел с учетом двух основных стадий (поверхностной реакции и диффузии)

$$\frac{1}{j_{\text{эф}}} = \frac{1}{j_R} + \frac{1}{j_D} = \frac{1}{K_R C_x \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} + \frac{1}{\beta_m (C_S - C_V)}. \quad (4.9)$$

Поскольку в начале концентрация растворенного вещества $C_V = 0$, то скорость будет максимальной. Со временем C_V увеличивается и скорость растворения падает.

Толщина диффузионного слоя δ характеризует условие растворения у поверхности. Для вертикально стоящей пластины

$$\delta_n = \frac{1}{0,7} \left(\frac{v_B}{D} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{g}{4v_B^2 h} \right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - \frac{C_V}{C_S} \right). \quad (4.10)$$

Оптимальное условие растворения – когда $j_R = j_D$. Температура при которой $j_R = j_D$ называется критической $T_{\text{кр}}$. При этом критическая энергия активации:

$$E_{a \text{ кр}} = -2,3RT \lg \left(\frac{0,7D^4 g^{\frac{3}{4}} C_S}{h^4 v_B^{\frac{1}{4}} C_x f} \right); \quad (4.11)$$

$$C_x = \left(\frac{N_A \rho}{M} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad (4.12)$$

$$f = \frac{k \Theta_D}{h}, \quad (4.13)$$

где N_A – число Авогадро; ρ – плотность металла; M – молярная масса; k – постоянная Больцмана; Θ_D – характеристическая дебаевская температура; h – постоянная Планка.

В технологии производства ЭС обработка поверхности твердых тел растворами используются для вытравливания заданного профиля или конфигурации.

Травление делится на полирующее и селективное. Полирующее используется для полировки поверхности и вытравливания различных рисунков. Селективное – для вытравливания заданной конфигурации в слоях твердого тела. При полирующем травлении скорость травления не зависит от энергии активации, при селективном зависит. За счет различия в энергиях активации удастся растворить отдельные материалы, не затрагивая других. Скорость травления определяется из соотношения

$$j_{\text{эф}} = \frac{\beta_m K_R C_S C_x \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]}{\beta_m C_S + \beta_m K_R C_S C_x \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]}, \quad (4.14)$$

при $\beta_m C_S \gg \beta_m K_R C_S C_x \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ скорость зависит от энергии активации – травление будет селективным.

При $\beta_m C_S \ll \beta_m K_R C_S C_x \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ – скорость не зависит от энергии активации (полирующее травление).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

1 По заданию приготовить реактивы и материалы для травления. Получить стеклянную подложку с нанесенной на нее медной пленкой. Приготовить раствор соляной кислоты с концентрацией $C = 1$ моль/л.

2 Острым металлическим предметом очистить небольшой участок (1×5 мм) от пленки. Поместить подложку на предметный столик интерферометра МИИ-4, в окуляр найти границу между участком очищенным от пленки и с пленкой. Сориентировать границу перпендикулярно интерференционным линиям и измерить сдвиг интерференционной линии a и расстояние между соседними линиями b . Затем по формуле

$$h = 0,26 \frac{a}{b} \quad (4.15)$$

рассчитать толщину пленки h .

3 Измерить температуру растворителя (реактива).

4 Погрузить вертикально пластину в раствор и засечь время травления.

5 Из полученных результатов по соотношению (4.11) определить $E_{акр}$ и тип травления (полирующее или селективное).

Контрольные вопросы

- 1 Какую природу могут иметь растворители?
- 2 Какие классы растворов вы знаете?
- 3 Уравнение Шредер-Ле Шателье
- 4 Этапы растворения твердого тела.
- 5 Диффузионная скорость растворения (общая, для вертикальной пластины, для вращающегося диска).
- 6 От чего зависит тип травления?

Лабораторная работа 5

ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ПОДЛОЖЕК

Цель работы: знакомство с основными элементами технологии очистки поверхностей подложек при изготовлении ИМС.

Материалы, оборудование: пылезащитный шкаф, центрифуга, микроскоп типа ММУ-3, печь, кислоты, щелочи, вода, кисти.

Методические указания

В качестве подложек в технологии ИМС используются тонкие стеклянные, керамические, полупроводниковые и металлические пластины.

Одной из важных операций в технологии ИМС является подготовка подложек на всех этапах изготовления ИМС, которая включает, как правило, очистку поверхности от случайных загрязнений и продуктов обработки на различных операциях техпроцессах.

По своей природе загрязнения делят на физические и химические.

Физические загрязнения обычно органического происхождения могут быть:

- полярные (олеиновая, стеариновая кислоты, канифоль и др.) имеют большой дополнительный момент, плотную упаковку и малую удельную величину поверхности;
- неполярные (масло, вазелин, парафин и др.) не имеют определенной ориентации относительно поверхности из-за малого дипольного момента, слой загрязнения с большой удельной поверхностью; неполярные примеси могут вбирать полярное.

К химическим загрязнениям относят оксидные, сульфидные пленки, остатки металлических слоев, которые могут связываться с поверхностью силами хемосорбции.

Вклад каждого вида загрязнений оценить трудно и в этой связи стремятся удалить с поверхности все примеси.

Многочисленные схемы очистки сводятся к последовательному удалению физических, химических загрязнений и продуктов химической обработки.

Порядок выполнения работы

1 Осмотреть поверхности предложенных подложек (ситалл, полупроводник) визуальным и под микроскопом в темном поле, оценить характер загрязнений.

2 Проконтролировать чистоту поверхности опрыскиванием водой; нанести на горизонтальную поверхность подложки слой деионизированной воды; наклоном подложки удалить излишек воды; при формировании на поверхности подложек множества капель считать подложку грязной; в случае полного смачивания поверхности подложка чистая.

3 Провести очистку полупроводниковых пластин под вытяжкой с закрытой передней панелью налить в чашку Петри 25 мл растворителя (четырёххлористый углерод, фреон или др.); пинцетом поместить подложку в емкость с растворителем, обработать в течение 1...5 минут; извлечь подложку, закрыть чашку стеклянной пластиной; обработать подложку в серной кислоте в течение 5...10 минут; извлечь подложку, промыть деионизированной водой; обработать подложку в азотной кислоте 3...5 минут; промыть подложку в деионизированной воде; обработать подложку в плавиковой кислоте в течение 1...3 минут, использовать только полиэтиленовую емкость; промыть подложку деионизированной водой.

4 Проконтролировать чистоту опрыскиванием водой по п. 2.

5 Провести сушку подложки.

6 Установить подложку на стол центрифуги; просушить при 1000...1500 об/мин в течение 1...2 минут; выключить центрифугу, снять подложку.

7 Проконтролировать чистоту поверхности подложки. Настроить микроскоп ММУ-3 на темнопольное изображение; поставить подложку на столик микроскопа; осмотреть поверхность, наличие механических загрязнений обнаруживается в виде светящихся точек на темном поле; подложку считать чистой, если в поле микроскопа обнаруживается менее 2 – 3 частиц; снять подложку, выключить микроскоп.

8 Провести подготовку металлической подложки из бронзы БрБ2.

9 Обработать подложку в растворителе, провести химическое полирование в 5 % растворе аммиака в течение 1...2 минут, осадок удалить кистью, промыть дистиллированной водой, просушить; провести терморихтовку при 400 °С в вакууме 3...4 часа (в работе используются терморихтованные подложки) декапировать поверхность в 5 % серной кислоте погружением в ванну для растворения тонкой окисной пленки (1...2 минуты); обработать подложку в слабом растворе щелочи (0,5 % КОН); промыть дистиллированной водой и просушить.

10 Выбрать схему очистки подложки с напыленным загрязненным слоем с целью последующего ее использования в технологическом процессе (ситалл–медная пленка, ситалл–резистивный слой, ситалл–хромовая пленка и др.).

11 Провести очистку предложенной подложки по выбранному режиму с контролем качества очистки.

Содержание отчета

Отчет по работе должен включать название, цель работы, краткое содержание, описание выбранного процесса очистки, результаты, выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Типы загрязнений поверхностей подложек и их влияние на качество ИМС.
- 2 Принципы разработки технологии очистки поверхностей.

Лабораторная работа 6

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Цель работы: знакомство с технологическими процессами окисления получение практических навыков получения окисных пленок простейшими методами; исследование зависимости толщины окисных пленок кремния от технологических режимов окисления.

Оборудование, оснастка, приборы, материалы: установка окисления по методу «открытой трубы», комплект емкостей и растворов для очистки, центрифуга, МИИ-4, образцы кремния.

Методическое указание

Наиболее широко нашел применение в технологии ПП и ИМС метод термического окисления кремния; к его разновидностям следует отнести:

- высокотемпературное окисление поверхности кремния в атмосфере сухого кислорода;
- высокотемпературное окисление поверхности кремния в атмосфере увлажненного кислорода;
- окисление поверхности кремния в парах воды при различных давлениях.

Чаще слои диоксида кремния получают высокотемпературным окислением исходного полупроводника в среде сухого или влажного кислорода методом открытой трубы. Тщательно очищенный азот (кислород) пропускается через деионизованную воду и увлажненный водяным паром поступает в кварцевый реактор, где в высокотемпературной зоне печи (1100...1300 °С) находятся пластины кремния. Технологический процесс термического окисления легко регулируется изменением температуры окисления, температуры воды в увлажнителе и времени процесса окисления. Для получения совершенной пленки диоксида кремния исходные пластины перед окислением должны быть тщательно очищены (механически и химически).

Кинетику роста оксидной пленки при термическом окислении кремния можно представить в виде трех основных процессов:

- адсорбция молекул окислителя поверхности исходных пластин;
- прохождение атомов окислителя через слой образующегося на поверхности пластин оксида;
- реакция взаимодействия окислителя с атомами кремния на границе раздела кремний–оксид с образованием нового слоя оксида.

При описании, кинетики процесса окисления удобно использовать понятие «поток окислителя», который можно определить как количество молекул окислителя, пересекающих единицу поверхности в единицу времени. Если принять равновесную концентрацию окислителя на поверхности пластины C_1 , а в слое оксида на границе со средой – C_2 , на границе кремний–оксид – C_3 , то поток окислителя в установленном режиме будет описываться следующим образом.

Поток окислителя из газа в поверхность пластины определяется выражением

$$F_1 = h(C_1 - C_2), \quad (6.1)$$

где h – коэффициент переноса.

Внутри слоя оксида кислород будет диффундировать к границе раздела кремний–оксид и поток его будет пропорционален разности концентраций на границах и обратно пропорционален толщине слоя оксида

$$F_2 = D \frac{C_2 - C_3}{d}, \quad (6.2)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии; d – толщина слоя оксида.

К границе кремний-оксид будет подходить поток окислителя

$$F_3 = K C_3, \quad (6.3)$$

где K – константа скорости реакции окисления.

В условиях равновесия, т.е. в установившемся режиме, все рассмотренные потоки равны

$$F_1 = F_2 = F_3 = F. \quad (6.4)$$

Если предположить, что на образование единицы объема оксида идет N частиц окислителя, то скорость роста слоя оксида будет выражаться следующим соотношением

$$\frac{dd}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{KC_1N}{1 + \frac{K}{A} + \frac{Kd}{D}}. \quad (6.5)$$

В предположении толщины слоя оксида d от первоначального d_0 и дополнительного, выращенного во время рассматриваемого процесса, начальными условиями являются

$$d = d_0 \text{ при } t = 0.$$

Решение дифференциального уравнения (6.5) имеет вид

$$d^2 + \frac{B}{A}d = B(t + t_0), \quad (6.6)$$

где $A = 2D\left(\frac{1}{K} + \frac{1}{h}\right); \quad (6.7)$

$$B = 2D\frac{C_1}{N}; \quad (6.8)$$

$$t_0 = d_0 + \frac{B}{A}d. \quad (6.9)$$

Выражение (6.9) представляет смещение по оси времени, равное предполагаемой длительности роста начального слоя d_0 оксида в условиях рассматриваемого процесса. Выражение (6.6) можно решить относительно толщины оксида d

$$\frac{d}{2A} = \left(1 + \frac{t + t_0}{B}\right)^{\frac{1}{2}} - 1. \quad (6.10)$$

При длительности процесса окисления $t \gg B / 4A^2$ и $t \gg t_0$ из (6.10) получим

$$d^2 = Bt. \quad (6.11)$$

Следовательно, при большем времени процесса окисления рост оксидной пленки описывается параболическим законом. Скорость роста в данном случае, как видно из выражения (6.8), ограничивается процессом диффузии атомов кислорода через оксидную пленку. Коэффициент B в этой связи получил название константы диффузии реагента через слой оксида (или константы, параболического роста).

В случае, когда длительность окисления мала, т.е. $t \ll B / 4A^2$, ограничиваясь первым членом разложения в ряд уравнения (6.10), получим

$$D = A(t + t_0). \quad (6.12)$$

Наиболее распространенными методами измерения толщины тонких у пленок являются: микровзвешивание, многолучевая интерферометрия, световой метод (табл. 6.1), метод кварцевого резонатора, метод ионизации молекулярного потока и др.

В основе метода микровзвешивания лежит определение толщины пленок по приращению в весе ΔP подложки после осаждения пленки:

$$d = \frac{\Delta P}{jS}, \quad (6.13)$$

где j – удельный вес вещества пленки; S – площадь, занимаемая пленкой.

Из методов многолучевой **интерферометрии** чаще всего применяют способ полос равной толщины. В основе его лежит получение разности фаз двух когерентных лучей, отраженных от подложки и поверхности пленки. Перед измерением на образце получают так называемую ступеньку – резкую боковую границу пленки на подложке. Это достигается либо с помощью маскирования части подложки при осаждении пленки, либо путем химического удаления части осажденной пленки. Чередующиеся светлые и темные интерференционные полосы с шагом H как на поверхности пленки, так и на подложке смещены относительно друг друга у границы пленки на величину ΔH (рис. 6.1).

Толщину пленки d рассчитывают по формуле

$$d = \frac{\lambda \Delta H}{2H}, \quad (6.14)$$

где λ – длина волны монохроматического света.

Если пленка прозрачная, то на пленку и подложку районе «ступеньки» осаждают дополнительно непрозрачную, хорошо отражающую металлическую пленку, например, алюминий. Для уменьшения вносимой погрешности ее толщина должна быть много меньше толщины измеряемой пленки.

Относительная ошибка метода составляет не более 5 % при толщинах пленки более одного мкм и порядка 10 % при толщинах менее 1 мкм.

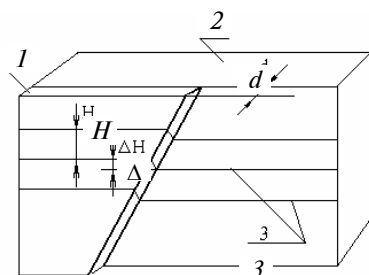


Рис. 6.1 Картина сдвига интерференционных полос микроскопа:
1 – измеряемая пленка; 2 – подложка; 3 – интерференционные полосы

Таблица 6.1

Цвет	Толщина окисных пленок, мкм			
	Порядок интерференции			
	1	2	3	4
Серый	0,01	–	–	–
Рыжевато-коричневый	0,03	–	–	–
Коричневый	0,05	–	–	–
Голубой	0,08	–	–	–
Фиолетовый	0,1	0,2750	0,4650	0,6500
Синий	0,15	0,30	0,49	0,6850
Зеленый	0,185	0,33	0,52	0,7200
Желтый	0,21	0,37	0,56	0,75
Оранжевый	0,225	0,40	0,60	–
Красный	0,250	0,4350	0,6250	–

Лабораторное задание

Лабораторная работа в полном объеме рассчитана на шесть часов и предусматривает экспериментальную, расчетную части и оформление:

- 1 Расчет теоретической зависимости толщины оксидной пленки от времени окисления для одной из заданных температур.
- 2 Экспериментальное получение оксидной пленки термическим окислением в воздушной атмосфере и измерение ее толщины для заданной температуры.
- 3 Исследование зависимости толщины оксидной пленки от времени окисления для заданной температуры по расчетным и экспериментальным данным.
- 4 Экспериментальное определение толщины оксидной пленки на образцах лабораторной коллекции.
- 5 Составление технологической карты технологического процесса
- 6 термического окисления кремния.
- 7 Оформление результатов эксперимента и расчетов в виде таблиц и графиков.

Порядок выполнения работы

- 1 Получить задание, ознакомиться с содержанием работы, ознакомиться с конструкцией лабораторной установки окисления полупроводников, техникой безопасности.
- 2 Включить печь и поднять температуру в рабочей зоне до заданной.
- 3 Произвести химическую обработку кремниевых пластин. Для этого: налить в стакан 50 мл серной кислоты, пинцетом поместить кремниевую пластину в стакан и обработать в течение 5...10 мин, извлечь пластину и тщательно промыть в деионизованной воде, обработать пластину в азотной кислоте в течение 3...5 мин, промыть пластину в деионизованной воде, обработать кремниевую пластину в плавиковой кислоте в течение 1...3 мин (плавиковую кислоту наливать только в полиэтиленовый стакан), просушить пластины с использованием центрифуги.
- 4 Поместить с помощью пинцета обработанные пластины в кассеты.
- 5 Медленно поместить кассеты в рабочую зону печи. Отметить время загрузки для каждой кассеты.
- 6 Произвести термическое окисление пластин в течение заданного времени.
- 7 По истечении заданного времени извлечь соответствующую пластину из печи.
- 8 Налить в полиэтиленовый стакан 10 мл плавиковой кислоты.
- 9 С помощью винипластового стержня нанести каплю плавиковой кислоты на поверхность оксидной пленки. При появлении на дне лунки чистого кремния прекратить травление промывкой в деионизованной воде.
- 10 Просушить пластину кремния между фильтрами.
- 11 Определить толщину оксидной пленки с помощью микроскопа и результаты занести в таблицу.
- 12 Получить у лаборанта (или преподавателя) образцы пластин с предварительно сформированным слоем термического оксида, измерить толщину на каждом из образцов, оформить результаты.

Контрольные вопросы

- 1 Какова роль окисленных пленок в технологии ИМС?
- 2 Физическая сущность процесса термического окисления.
- 3 Каков порядок термического окисления кремния?
- 4 Методика расчета технологического режима окисления.
- 5 Методы и методика измерения толщины оксидного слоя на поверхности кремния.
- 6 Дефекты при формировании оксидных пленок и причины их появления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Термодинамические и кинетические исследования химических реакций: Метод. указания / А.П. Воропаева, А.Б. Килимник, Н.А. Абакумова. Тамбов, 1989. 24 с.
- 2 Чистяков Ю.Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники: Учеб. пособие для вузов / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. М.: Металлургия, 1979. 408 с.