

Лабораторная работа №1

Изучение операций контроля полупроводниковых пластин и структур в технологиях микроэлектроники

Цель работы: ознакомление с металлографическим методом исследования кристаллической структуры монокристаллического кремния, а также с методом определения толщины p-n-перехода методом сферического шлифа.

Теоретические сведения

Свойства полупроводниковых приборов существенным образом зависят как от чистоты используемых материалов, так и от их кристаллической структуры и ее дефектности. Поэтому важным является не только совершенствование технологии получения полупроводниковых кристаллов, но и совершенствование методов их исследования. Для изучения строения твердых тел в настоящее время широко используются электронная микроскопия, электронография, рентгеноструктурный анализ. Однако не потерял своей практической важности и метод оптического исследования поверхности монокристаллического образца, подвергнутого селективному химическому травлению. Этот метод называют по-разному: метод фигур травления, метод световых (или оптических) фигур, металлографический метод. Он прост в выполнении, не требует длительной обработки полученных результатов и дорогостоящего оборудования. Он позволяет определить фазовый состав слитка и степень его однородности. В некоторых случаях с помощью металлографического метода можно довольно точно установить ориентировку отдельных кристаллов, а также определить кристаллическую структуру слитка и ее дефектность.

Определение кристаллического строения слитков

После кристаллизации в одном слитке может оказаться один, несколько или даже множество кристаллов, ориентированных беспорядочным образом относительно друг друга. Для определения строения слитка часть его или весь слиток подвергают травлению. Для каждого вещества состав травителя различен и подбирается экспериментально. Подбор наиболее эффективного травителя представляет значительную трудность. Обычно процесс травления кристалла состоит в растворении его в ненасыщенном растворе травителя. В отдельных случаях растворяется не само вещество кристалла, а его оксиды, которые образуются при воздействии на кристалл некоторых составных частей травителя. Например, при травлении германия в травителе, состоящем из смеси азотной и плавиковой кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), азотная кислота окисляет германий до GeO_2 , который легко растворяется в плавиковой кислоте.

Если слиток полупроводника представляет собой монокристалл, то после травления вся его поверхность будет выглядеть совершенно однородной, без какого-либо видимого различия участков. Аналогичный вид может иметь и поверхность слитка, состоящего из множества мелких кристалликов или зерен. Различие между строением этих двух слитков

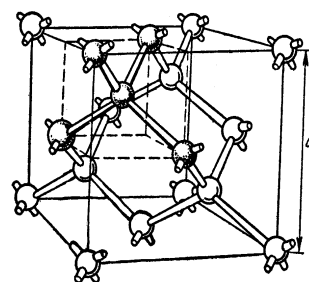
обнаруживается лишь при микроскопическом исследовании. Как правило, при этом исследуется не весь слиток, а только его часть, поверхность которой обрабатывается перед травлением специальным образом.

В большинстве случаев обязательным этапом при подготовке поверхности образца к травлению и исследованию ее под микроскопом является полировка, которая производится или химическим способом или на специальном полировальном круге. Обработанная поверхность образца называется шлифом. На поверхности шлифа поликристаллического объекта после травления будут четко обнаруживаться границы зерен, которые травятся значительно быстрее, чем сами зерна. Под микроскопом границы зерен будут выглядеть в виде темной сетки или линий (при большом увеличении). Отдельные зерна при этом могут иметь различные световые оттенки. Такая картина наблюдается в результате того, что при неодинаковой ориентации зерна выходят на поверхность шлифа различными кристаллографическими плоскостями, характер и скорость травления которых различны. Еще более четко будут различаться зерна различного фазового состава.

Для выявления строения слитка, полученного при искусственном выращивании монокристаллов, например, методом Чохральского, нет необходимости исследовать его под микроскопом. Такой слиток обычно бывает либо монокристаллом, либо состоит из двух или нескольких крупных кристаллов. После травления всего слитка его кристаллы легко различаются невооруженным глазом по световым оттенкам.

Определение ориентировки кристаллов по фигурам травления

Как известно, германий и кремний относятся к кубической системе кристаллов, имеющих структуру типа алмаза. Эту структуру можно представить как две гранецентрированные решетки, смещенные относительно друг друга $1/4$ межатомного расстояния по телесной диагонали (рис. 1). Каждый атом в ней, имеет четыре ближайших соседа.



на

Если через любые атомы кристаллической решетки провести плоскость, то в идеальном кристалле расположение атомов в каждой из таких плоскостей всегда будет строго

Рис. 1.
Кристаллическая

периодическим, а плотность их на единицу площади строго определенной. В отдельных местах реальных кристаллов указанные закономерности не соблюдаются. Однако, как правило, число этих нарушений невелико, так что они не искажают общей картины кристалла.

На рис. 2 показаны три наиболее важные кристаллографические плоскости и направления для кубической решетки. Положение плоскостей даны в индексах Миллера, которые обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым плоскостью на координатных осях. У кристаллов со структурой алмаза плоскость (111) обладает наибольшей плотностью атомов на единицу

ее площади и называется плоскостью плотнейшей упаковки атомов. На плоскостях (010) и (110) плотность атомов несколько меньше. Для германия и кремния кристаллографические направления, соответствующие указанным плоскостям, являются предпочтительными при росте монокристаллов в процессе их вытягивания из расплава или при получении их каким-либо другим способом.

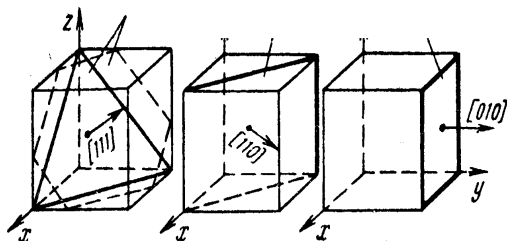


Рис. 2. Наиболее важные кристаллографические плоскости и направления для кубической решетки

Периодичность и строго определенный порядок в расположении атомов кристалла существенным образом сказываются и на его свойствах. В отличие от аморфных и поликристаллических тел, почти все свойства монокристаллических веществ по разным направлениям различны, то есть анизотропны. В частности, при химическом взаимодействии кристаллов с травителями растворение их граней по разным кристаллографическим

направлениям, как правило, происходит с различной скоростью.

При погружении кристалла в растворяющую жидкость разрушение его поверхности начинается одновременно во всех точках. Если травитель действует сильно и кристалл растворяется быстро, то невозможно проследить за процессом растворения, так как грани кристалла как бы смываются конвекционными потоками жидкости. В том случае, когда травление производится в слабом травителе и продолжительное время, на гранях кристалла образуются правильные фигуры различной внешней формы, которые получили название фигур травления. Они легко наблюдаются под микроскопом. Установлено, что фигуры травления на различных кристаллографических плоскостях различны. Однако это еще не означает, что они имеют не одинаковую объемную форму. Многообразие фигур травления на тех или иных кристаллографических плоскостях вызвано тем, что одна и та же объемная форма фигур травления в разных проекциях на разных макроскопических гранях кристалла, где их наблюдают, выглядит неодинаково. Например, тетраэдр может проектироваться как в виде треугольника, так и в виде четырехугольника. В кристаллах с кубической элементарной ячейкой, к которым относятся германий и кремний, для основных кристаллографических плоскостей (111), (100) и (110) фигуры травления имеют вид, изображенный на рис. 3. Из рисунка следует, что фигуры травления по форме в какой-то степени соответствуют сечениям, образованным соответствующими кристаллографическими плоскостями с элементарной ячейкой.

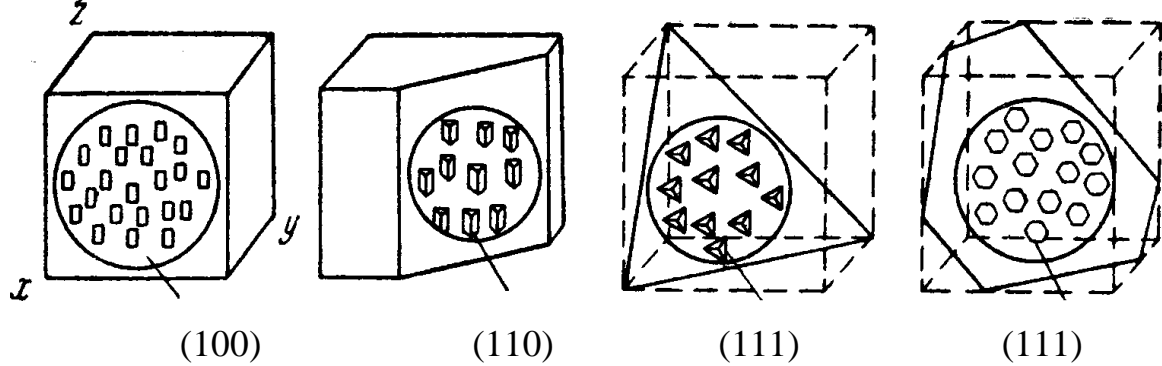


Рис. 3. Фигуры травления для плоскостей (111), (100) и (110)

Д
ля
выяв
ления
фигу
р
травл

ения на *германии* применяется так называемый пергидролевым травитель, в состав которого входят пергидроль (перекись водорода), плавиковая кислота и вода (10 мл 30%-го H_2O_2 , 10 мл 48%-ной HF , 40 мл H_2O). Образец травится при комнатной температуре или при незначительном подогреве в течение 3–5 мин.

Некоторые травители дают картину фигур травления только на определенной кристаллографической плоскости и позволяют установить ориентировку, соответствующую только этой плоскости. Такие травители получили название селективных. Для германия селективным травителем является серебряный травитель, в состав которого входят плавиковая и азотная кислота, вода и азотнокислое серебро (40 мл HF , 20 мл HNO_3 , 40 мл H_2O и 2 г $AgNO_3$). Травление производится в кипящем растворе в течение 5 мин. Этот травитель выявляет в германии плоскость (111) и дает при травлении фигуры резко очерченных треугольников. Поверхность образца германия, предназначенного для исследования, перед травлением подвергается шлифовке, а затем химической или механической полировке. Раствор для химической полировки германия содержит плавиковую, азотную кислоты и дистиллированную воду, которые смешиваются в пропорции 4:4:1. Перед полировкой раствор подогревается. Образцы выдерживаются в растворе 15–20 сек после начала выделения бурого оксида азота. В состав травителя для *кремния* входят 50% щелочи и 50% дистиллированной воды. Травление производится в кипящем растворе в течение 10–15 мин. Быстрое селективное травление кремния для всех плоскостей можно осуществить в травителе Дэша ($HNO_3 : HF : CH_3COOH = 3 : 1 : 8-12$) при комнатной температуре.

По геометрии фигур травления можно судить об ориентации кристалла, о присутствии тех или иных элементов симметрии, а также о его монокристалличности. В том случае, если образец не представляет собой монокристалла, в различных местах одной и той же его грани фигуры травления будут различными. Точность определения ориентации кристалла методом фигур травления составляет 2–3°. Более точное и надежное определение ориентации монокристалла осуществляется рентгенографическим методом. Однако этот метод более сложен и длителен во времени. На практике выбор того или иного метода определения ориентации кристалла зависит от конкретных задач, стоящих перед исследователем. При изготовлении полупроводниковых приборов, на характеристики которых оказывает влияние кристаллографическое направление исходной монокристаллической заготовки, метод фигур

травления получил широкое применение.

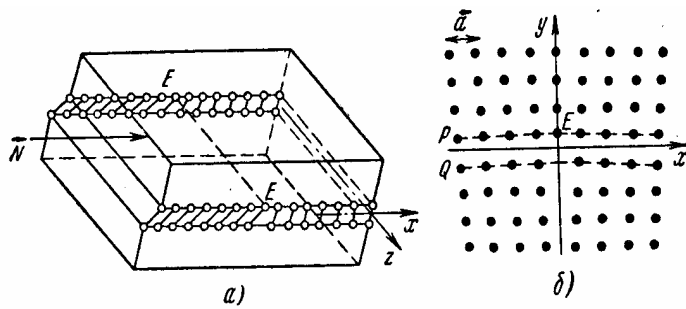


Рис. 4. Образование линейной дислокации

Выявление структурных дефектов в кристалле

Структурными дефектами называют нарушения правильности расположения атомов кристаллической решетки: замена атомов основного вещества чужеродными атомами, отсутствие атомов в узлах

решетки (так называемые вакансии), наличие атомов основного вещества или чужеродных атомов не в узлах решетки, а в ее междоузлиях. Кроме того, существует распространенный вид пространственных (протяженных) дефектов, получивший название дислокаций. В отличие от других типов структурных дефектов дислокации оказывают воздействие на кристаллическую решетку на расстояниях больших, чем несколько межатомных промежутков. Дислокации образуются в процессе роста кристалла при пластической деформации, при наличии больших температурных градиентов и т. д. Незаполненные связи на линиях дислокаций создают глубокие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника. От плотности дислокаций в значительной степени зависят электрические, фотоэлектрические и механические свойства кристалла. Наличие дислокаций в полупроводнике существенно сказывается на качестве изготовленных из него приборов. Различают два основных типа дислокаций: краевую и винтовую. Однако существуют и промежуточные случаи, которые можно считать комбинацией двух основных типов.

Рассмотрим *краевую* или, как ее еще называют, *линейную дислокацию* на примере кристалла простой кубической структуры. Пусть верхняя часть кристалла сдвинута относительно нижней так, как это представлено на рис. 4. Плоскость xz является плоскостью скольжения. Линия, перпендикулярная направлению сдвига, представляет собой границу между двумя областями: деформированной (левой) и недеформированной (правой). В результате сдвига на один период решетки атомная плоскость верхней части кристалла не находит себе продолжения в нижней. Линия EE , являющаяся краем этой прерванной атомной плоскости внутри кристалла, получила название краевой, или линейной дислокации. Итак, краевую дислокацию можно представить как результат появления в кристалле дополнительной атомной полуплоскости. При этом линия дислокации является краем этой полуплоскости. Особенностью структуры кристалла в районе дислокации является сближение атомов в недеформированной части кристалла в направлении скольжения N (верхний ряд атомов на рис. 4) и удаление – в деформированной части (нижний ряд атомов на рис.4).

Винтовые дислокации или, дислокации Бургерса, появляются в том случае, когда скольжение происходит в основном параллельно линии

дислокации, а не перпендикулярно к ней, как это наблюдается в случае краевой дислокации (рис. 5). Пусть правая верхняя его часть сдвинута в направлении N относительно нижней на один межатомный промежуток так, что на поверхности кристалла образуется ступенька $aba'z'u'iz$ (рис. 5,а). Линией дислокации или осью винтовой дислокации здесь является линия

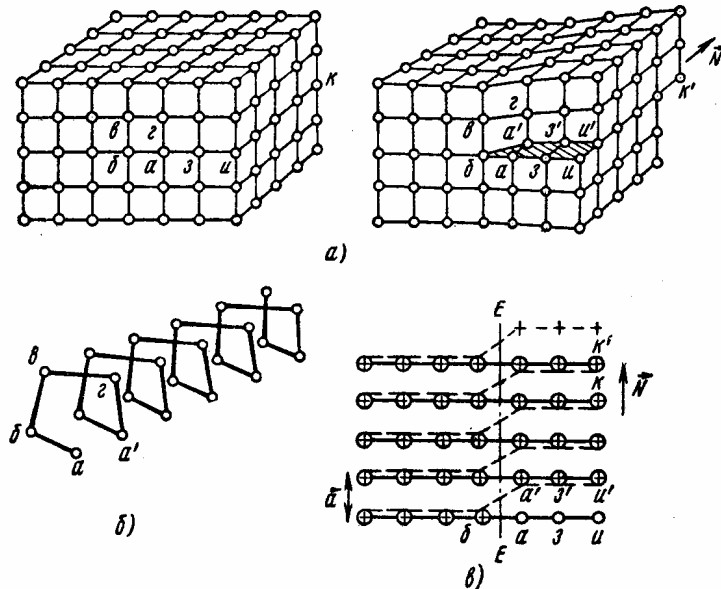


Рис. 5. Винтовая дислокация: а) образование; б) структура вдоль оси дислокации; в) структура в плоскости сдвига: О—атомы нижележащей; + — атомы вышележащей атомных плоскостей; — — атомный ряд, изогнутый при образовании дислокации

ЕЕ (рис. 5, в). Она проходит внутри дефектной конфигурации атомов и называется винтовой потому, что атомы $ab\gamma\delta a'$... лежат на винтовой линии, проходящей через весь кристалл (рис. 5,б). Если идеальный кубический кристалл можно представить как систему из параллельных атомных слоев, наложенных друг на друга, то из атомной модели реального кристалла, имеющего одну винтовую дислокацию, следует, что при наличии винтовой дислокации кристалл состоит из одной атомной плоскости, закрученной в форме винтовой лестницы (рис. 5,б). Наличие винтовых дислокаций в кристалле облегчает достройку его решетки в процессе роста.

На практике для выявления дислокаций в кристаллах пользуются рентгенографическим, металлографическим методом и методом декорирования. Наиболее простым из этих методов, хотя и несколько менее точным, является металлографический метод. Сущность его состоит в выявлении дислокаций путем химического воздействия на поверхность кристалла специально подобранным травителем. Дело в том, что скорость травления в местах выхода дислокаций гораздо больше, чем в других точках кристалла; в результате этого в месте выхода дислокации на шлифе после травления образуется ямка. Форма основания ямки травления зависит от ориентации плоскости, где идет травление. Сама ямка всегда представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину шлифа.

В отличие от фигур травления ямки травления не покрывают всю поверхность шлифа, а располагаются только в местах выхода дислокаций (рис.б). Количество ямок травления на шлифе не должно зависеть от времени травления. Но при очень большой продолжительности процесса травления основания ямок настолько расплываются по шлифу, что могут перекрыть одно другое. В этом случае подсчет плотности дислокаций значительно

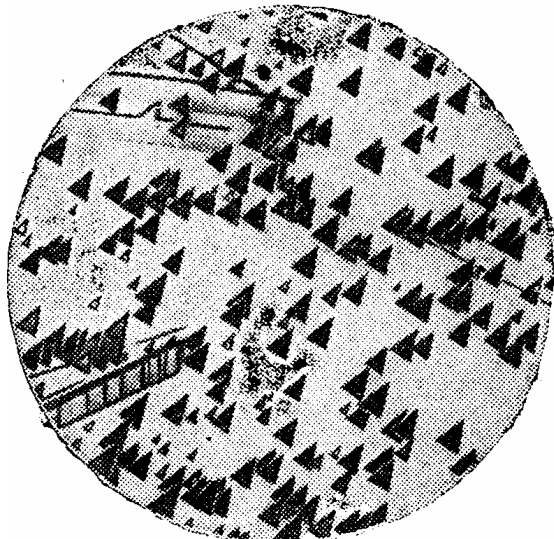


Рис. 6. Выход дислокаций на плоскость (111) образца германия

имеют гораздо меньшее значение, чем те, которые идут параллельно ей. Поэтому металлографический метод выявления дислокаций можно считать достаточно точным. Подсчитав число ямок травления под микроскопом, можно приблизительно определить число дислокаций, приходящихся на один квадратный сантиметр травленной поверхности шлифа. Расчет средней плотности ямок травления N_d производится по формуле

$$N_d = n/S, \quad (1)$$

где n – среднее количество дислокационных ямок в поле зрения микроскопа;
 S – площадь поля зрения

Характерным дефектом эпитаксиальных структур являются дефекты упаковки (рис. 7), которые представляют собой пространственные непротяженные области, на границе которых происходит рассогласование кристаллической решетки. Причиной таких дефектов выступают нерегулярные (то смещенные из узла) атомы на поверхности подложки. Такой атом зарождает дефект, который развивается вдоль непараллельных плоскостей (111) и образует тетраэдр с вершиной на подложке и основанием на поверхности эпитаксиальной пленки. После обработки в селективном травителе такой дефект выявляется в виде равносторонних незатушеванных треугольников, линий и других фигур.

Хорошим травителем для выявления дислокаций и дефектов в германии является СР-4, одновременно оказывающий и полирующее действие на кристалл. В состав СР-4 входят азотная, плавиковая и уксусная кислоты, в смесь которых добавляется несколько капель брома (50 мл HNO_3 , 30 мл HF , 30 мл CH_3COOH , 0,6 мл Br_2). Травление производится при

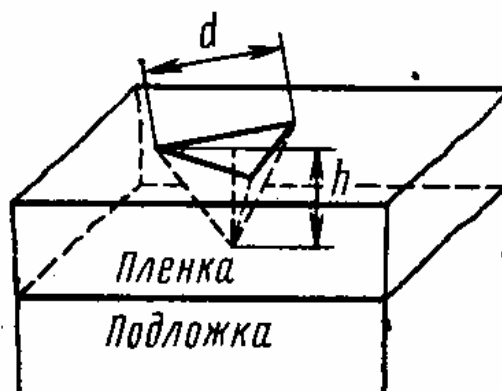


Рис. 7 Дефект упаковки

есть

комнатной температуре в течение 3—10 мин, в зависимости от исследуемой плоскости и состояния поверхности. Достаточно хорошим и менее опасным в работе является селективный травитель, в состав которого входят едкий калий, красная кровяная соль и вода (12 г KOH, 8 г $K_3[Fe(CN)_6]$ и 100 г H_2O). Он прекрасно выявляет дислокации на плоскости (111) и хуже на плоскости (110). Травление производят при кипячении в течение 5—6 мин. Химическую полировку образцов в этом случае производят в том же растворе, что и при исследовании фигур травления.

При изучении дефектов в *кремнии* для различных плоскостей используют травитель Секко ($K_2Cr_2O_7$ (0,15 М) : HF = 1 : 2), который предполагает обработку в течение 5-20 минут и работает в широком диапазоне сопротивлений. Для плоскости (111) можно использовать другой хромсодержащий травитель состава: 15 г CrO_3 +35 мл H_2O +15 мл HF. Такой травитель хорошо выявляет ямки травления за 10-20 минут.

Контроль линейных размеров полупроводниковых структур

Полупроводниковые структуры, составляющие основу приборов и интегральных схем имеют линейные размеры микронного и субмикронного уровня, которые контролируются практически на всех этапах производства поскольку глубина каждого слоя или области структуры жестко лимитируется. Контроль глубины или толщины проводится на операциях эпитаксии, окисления, фотолитографии, локального легирования, металлизации и других. В этих целях используется ряд методов таких, как оптическая и электронная микроскопия, многообразные спектральные методы, метод ямок травления, методы косоугольного или сферического шлифа.

Метод ямок травления уже рассмотрен нами для определения плотности дислокаций в монокристаллическом объекте при изучении его дефектности. Такой метод позволяет также определять толщину эпитаксиального слоя на поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации. В этом варианте метод называют методом Дэша. Он основан на измерении характерных геометрических размеров дефектов упаковки эпитаксиального слоя (рис. 7). В частности с помощью микроскопа измеряется сторона равностороннего треугольника d (рис. 7), являющегося основанием тетраэдрического дефекта упаковки. Толщина пленки h (высота тетраэдра, вершина которого находится на подложке) при этом рассчитывается из соотношения:

$$h = d (2/3)^{1/2} = 0,816 d \quad (2)$$

При измерениях по методу Дэша следует учитывать самые большие фигуры (дефекты) роста, которые проросли через всю пленку. Достоинством метода является возможность его использования для любых сочетаний контактирующих слоев (n - p , n - n^+ , p - p^+).

Метод косоугольного или сферического шлифа позволяет контролировать толщину слоев, для которых тип проводимости не совпадает с типом проводимости подложки. То есть с помощью этого метода можно контролировать структуры на основе *p-n*-переходов (например, толщину пленок *n*-типа на подложках *p*-типа, глубину залегания сформированных при легировании *p-n*-переходов). Для измерения глубин залегания микронного и субмикронного уровня удобно изготавливать сферический шлиф (рис. 8) и использовать его для частичного окрашивания в селективном травителе. Это окрашивание проявляется потемнением *p*-области (в результате более интенсивного окисления в присутствии акцепторных примесей) при обработке раствором HF с небольшим (около 0,1 %) содержанием HNO₃. Для *n*-области используют декорирование (в результате осаждения меди) в растворе HF+CuSO₄. Сферический шлиф изготавливают при вращении стального

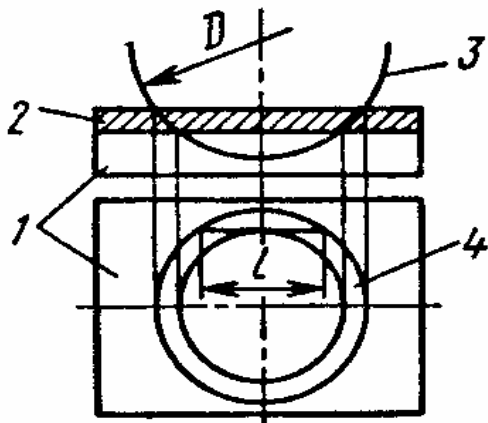


Рис. 8. Схема изготовления и замеров в методе сферического шлифа: 1 – подложка; 2 – поверхностный слой; 3 – стальной шар; 4 – окрашенная область

шара диаметром 30-100 мм, прижимаемого к поверхности, при подаче абразивной суспензии в зоне контакта шара с поверхностью подложки. Диаметр зерна абразива не должен превышать 1 мкм, а глубина сферической лунки должна быть больше глубины залегания *p-n*-перехода. Глубина залегания *p-n*-перехода (или толщина эпитаксиального слоя) определяется после замеров длины хорды сферического шлифа *l* и диаметра лунки *D* соотношением:

$$h = \frac{l^2}{4D}. \quad (3)$$

Точность метода зависит от качества изготовления шлифа и точности измерений характерных размеров. Она составляет около 5-10 %. Для увеличения достоверности измерений на практике проводят ряд опытов в различных областях исследуемой поверхности (в центре и в четырех точках по краям) и усредняют полученные значения.

Выполнение работы

Оборудование: фторопластовая и стеклянная посуда для химической обработки и промывки образцов; пинцет; термометр; электрическая плитка; сушильный шкаф; металлографический микроскоп МЕТАМ-1 в комплекте с микрометром.

Материалы: образцы монокристаллического кремния различной кристаллографической ориентации (без и с подготовкой к структурным

исследованиям в производственных условиях); образцы эпитаксиальных структур кремния (р-п-типа); дисциллированная вода; толуол (этанол); HNO_3 ; HF ; CrO_3 ; фильтровальная бумага.

Часть 1. *Исследование структуры и дефектности монокристаллического кремния.*

1. Приготовить растворы для химической полировки и селективного травления кремния составов:

а) HNO_3 : HF = 2 : 1 (полирующий травитель Уайта);

б) 15 г CrO_3 + 35 мл H_2O + 15 мл HF (селективный травитель для Si (111)).

2. Провести подготовку поверхности (удаление механических загрязнений промывкой, обезжиривание в органических растворителях (четырёххлористый углерод, толуол, этанол) или протиранием ватным тампоном) и химическую полировку образцов кремния с целью получения зеркальной поверхности в течение 30 – 50 сек при комнатной температуре. Затем промывка в проточной воде и сушка.

3. Провести исследование подготовленных объектов с целью выявления:

а) монокристалличности образца (в случае немонотипичности наблюдается либо выраженная межкристаллитная граница, либо фигуры травления различной формы на одной грани кристалла);

б) кристаллографической ориентации плоскости роста (по форме фигур травления (рис. 3);

в) наличия дислокаций (в виде черных треугольников для Si (111)) и определения их плотности по соотношению (1).

4. Провести сравнительное исследование образцов, подготовленных в производственных условиях согласно пункту 3 и сделать вывод о качестве проведенной подготовки образцов к структурным исследованиям.

5. Полученные результаты занести в таблицу 1.

Таблица 1

№ п/п	Вид подготовки	Монокристалличность	Ориентация	Плотность дислокаций, см^{-2}
1.				

Часть 2. *Определение толщины эпитаксиальной пленки.*

1. Провести исследование под микроскопом подготовленных в производственных условиях образцов эпитаксиальных структур с целью выявления дефектов упаковки (незатушеванные) равносторонние треугольники для Si (111).

2. Провести замеры стороны дефектов упаковки (в 5 точках для наиболее крупных фигур) с помощью окуляра с координатной сеткой. Определить реальные размеры дефектов с помощью микрометра.

3. Провести расчеты толщины эпитаксиального слоя по методу Дэша в соответствии с соотношением (2).

4. Провести исследования образцов по методу сферического шлифа. При наблюдении в микроскоп определить диаметр лунки и длину хорды для расчета толщины соответствующего слоя по выражению (3). Данные занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ п/п	Данные метрических замеров		Толщина слоя, мкм
	обозначение (метод)	величина	
		деления (объектив)	

Контрольные вопросы

1. Особенности монокристаллического состояния твердых тел. 2. Точечные дефекты и дислокации в монокристаллах. 3. Дефекты упаковки в эпитаксиальных структурах. 4. Селективные и полирующие травители для простых полупроводников. 5. Метод фигур травления. 6. Метод Дэша. 7. Метод сферического шлифа.

Литература

1. Сангвал К. Травление кристаллов. – М.: Мир, 1990. – с. 15–23, 33, 396–404. 2. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. – М.: Высшая школа, 1984. – с. 177–179, 211–212. 3. Технология СБИС / Под ред. Зи С. – В 2-х кн., Кн.1. – 1986. – с.46–47, 114–116.