

Jacek SZUBER

FIZYKOCHEMIA POWIERZCHNI Si W TECHNOLOGII PÓŁPRZEWODNIKOWEJ

Streszczenie. Przedstawiono metodykę mechaniczno-chemicznej obróbki powierzchni Si w technologii półprzewodnikowej, własności fizykochemiczne realnej powierzchni Si oraz możliwości jej oczyszczania metodą wygrzewania próżniowego.

1. Wstęp

Fizykochemiczne właściwości powierzchni Si są zdeterminowane przez strukturę elektronową powłoki walencyjnej i wynikającym z niej charakterem wiązań chemicznych. Hybrydyzacja orbitali s i p doprowadza atom Si do tzw. sphybrydyzowanego stanu kwantowego sp^3 , w którym wszystkie cztery orbitale są równorzędne i zdolne do wytworzenia czterech wiązań kowalencyjnych z czterema sąsiednimi atomami. Wiązania te są skierowane ku narożom tetraedru i tworząc wzajemnie kąt $109^{\circ}28'$ są typowymi, silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Determinują one mechaniczne, elektryczne i optyczne własności Si. Rozerwanie wiązania powoduje wytworzenie pary elektron-dziura, a energia wiązania jest porównywalna z szerokością przerwy energetycznej w modelu pasmowym.

Z punktu widzenia budowy krystalicznej i modelu pasmowego powierzchni Si może być traktowana jako zaburzenie periodyczności struktury, nieuchronnie obecne we wszystkich kryształach rzeczywistych. W najbardziej wyidealizowanym przypadku powierzchnię monokryształu Si można utożsamić z określoną płaszczyzną krystalograficzną opisaną odpowiednimi wskaźnikami Millera. Taką powierzchnię Si można uzyskać przełamując kryształ zgodnie z określonym kierunkiem krystalograficznym w idealnej próżni, przy dodatkowym założeniu, że położenie atomów (ich wzajemne odległości i energia) nie ulegną zmianie. Do wielu rozważań model idealnej granicy rozdziału faz jest wystarczający. Właściwości tak pojętej powierzchni Si wynikają wtedy bezpośrednio ze struktury krystalicznej oraz z charakteru i ilości wiązań chemicznych, które zostały rozerwane w chwili powstawania powierzchni. Przedstawiony idealny obraz powierzchni Si jest oczywiście tylko jej przybliżeniem i nie może być spełniony przez powierzchnię rzeczywistą.

Badania atomowo czystej powierzchni Si, otrzymanej przez łupanie monokryształów Si w ultrawysokiej próżni 10^{-9} Tr, przeprowadzone metodą

EPR [1-3], wykazały, że istnienie wolnych niesparowanych wiązań powierzchniowych na powierzchni (111) Si jest mało prawdopodobne. Istnieją powody, by przypuszczać, że atomy powierzchniowe Si ulegają przegrupowaniu przestrzennemu w kilku przypowierzchniowych płaszczyznach atomowych. Badania strukturalne atomowoczystej powierzchni (111) Si łupanej w ultrawysokiej próżni metodą LEED [4-7] potwierdziły istnienie tzw. powierzchni przebudowanych, tzn. takich, w których stałe sieciowe w płaszczyźnie (111) Si są wielokrotnościami stałych sieciowych płaszczyzn o tych samych wskaźnikach znajdujących się w objętości kryształu.

Przedstawiony opis nie obejmuje wszystkich odstępstw budowy powierzchni Si od stanu idealnego. Nierówności powierzchniowe, spękania i szczeliny oraz naprężenia mechaniczne wywołane niektórymi rodzajami obróbki mechanicznej powierzchni, a powodujące zniekształcenie sieci krystalicznej, stanowią tzw. defekty biograficzne. Jednocześnie jednak z uwagi na to, że mają one charakter makroskopowy, można je minimalizować przez dobór odpowiednich metod obróbki technologicznej.

Ponieważ energetyczne i strukturalne skutki wynikające zarówno z faktu istnienia powierzchni, jak i dodatkowych defektów na niej występujących, sięgają w głąb materiału, dlatego z pojęciem powierzchni Si nie utożsamia się płaszczyzny rozdziału faz, lecz obszar przypowierzchniowy, w obrębie którego parametry materiału różnią się od ich wartości objętościowych. Zasięg tego obszaru, zależny od sposobu obróbki powierzchni i typu jej oddziaływań z otoczeniem, może się zmieniać od kilku warstw atomowych do nawet kilku mikrometrów [8]. Fakt istnienia oraz zasięg obszaru przypowierzchniowego stanowią jeden z ważniejszych problemów w technologii powierzchni Si [9].

Metody technologiczne wytwarzania powierzchni Si możliwie najbardziej zbliżonej do idealnej oraz metody badawcze do jednoznacznej oceny stanu powierzchni, połączone z interpretacją zachodzących na niej zjawisk fizykochemicznych, stanowią dwie grupy tematyczne wzajemnie ze sobą powiązane.

W wyniku kontaktu powierzchni Si z otoczeniem innym niż ultrawysoka próżnia zachodzi na niej adsorpcja aktywnych składników atmosfery otaczającej, stąd dokładny skład chemiczny powierzchni jest jednym z podstawowych parametrów określających jakość powierzchni płytki półprzewodnikowej Si. O ile jednak metody badania i porównywalność parametrów określanych jako geometryczne (gładkość, płaskość, płaskorównoległość) nie budzą wątpliwości, o tyle opis struktury atomowej oraz składu chemicznego (czystości) nie jest jednoznaczny i zależy w decydującym stopniu od zastosowanej metody badawczej.

Celem artykułu jest omówienie metodyki mechaniczno-chemicznej obróbki powierzchni Si w technologii półprzewodnikowej, własności fizykochemicznych realnej powierzchni Si oraz możliwości jej oczyszczania metodą wygrzewania próżniowego.

2. Mechaniczno-chemiczna obróbka powierzchni Si

Obróbka powierzchni Si w technologii półprzewodnikowej polega na zastosowaniu wielu operacji mechanicznych (cięcie, szlifowanie, polerowanie), chemicznych lub elektrochemicznych oraz odpowiednio dobranych kombinacjach tych metod [10]. Najbardziej znaną metodą uzyskiwania powierzchni Si o dużej gładkości rzędu $10^{-2} \mu\text{m}$, stosowaną w technologii półprzewodnikowej, jest polerowanie mechaniczne pastą diamentową $1 \mu\text{m}$ powodujące usunięcie warstewki powierzchniowej Si o grubości $4-5 \mu\text{m}$. Ponieważ jednak zasięg uszkodzeń strukturalnych powierzchni Si, spowodowanych cięciem i szlifowaniem kryształów, wynosi około $25 \mu\text{m}$ [9], [10], niezbędne staje się usunięcie metodami chemicznymi powierzchniowej warstewki Si o grubości nie mniejszej niż $25 \mu\text{m}$. Dlatego polerowanie mechaniczne uzupełnia się chemicznym trawieniem i polerowaniem powierzchni Si. Do trawienia chemicznego, które ma na celu kontrolowane usunięcie zdefektowanej warstewki przy powierzchniowej Si, stosuje się roztwory: CP-4A, SD-1, chromiankowy oraz srebrno-glikolowy [10]. Polerowanie chemiczne, które polega na wygładzaniu nierówności powierzchniowych, przeprowadza się zazwyczaj roztworem White'a [10] lub metodą miedziową [11, 12]. Typowe roztwory trawiące i polerujące stosowane w technologii powierzchni Si zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Typowe roztwory trawiące i polerujące stosowane w technologii powierzchni Si

Rodzaj roztworu	Nazwa	Skład chemiczny	Szybkość trawienia ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Trawiący	CP - 4A	$5\text{HNO}_3 : 3\text{HF} : 3\text{CH}_3\text{COOH}$	-
	R-SD-1	18 ml HNO_3 : 25 ml HF : 5 ml CH_3COOH : 0,1 ml Br_2 : 10 ml H_2O : 1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-
	chromiankowy	7 (0,6% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) : 20 HF : 30 HNO_3	184,5
	srebrno-glikolowy	400 ml HNO_3 : 10 ml HF : 10 ml 0,3% AgNO_3 : 200 ml glikolu propylenowego	0,1
Polerujący	White'a	$3 \text{HNO}_3 = 1 \text{HF}$	-
	miedziowy	10% NH_4F : 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. 3 H_2O : 80% H_2O	3

Do trawienia tzw. tlenku naturalnego powstającego na wytrawionej i wypolerowanej chemicznie oraz przemytej wodą dejonizowaną powierzchni Si w wyniku jej kontaktu z powietrzem stosuje się tzw. bufory fluorowodorowe $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O}$ o różnym składzie ilościowym [13].

Obróbka chemiczna powierzchni Si z natury swojej nie powoduje uszkodzeń i naprężeń mechanicznych, jednakże jest procesem selektywnym i to bez względu na stosowane roztwory trawiące, ponieważ trawienie przebiega z różną szybkością na różnych obszarach powierzchniowych, powodując znaczną falistość powierzchni. Stan końcowy powierzchni jest zatem wynikiem kompromisu pomiędzy doskonałością parametrów geometrycznych i stopniem zdefektowania obszaru przypowierzchniowego płytek krzemowych.

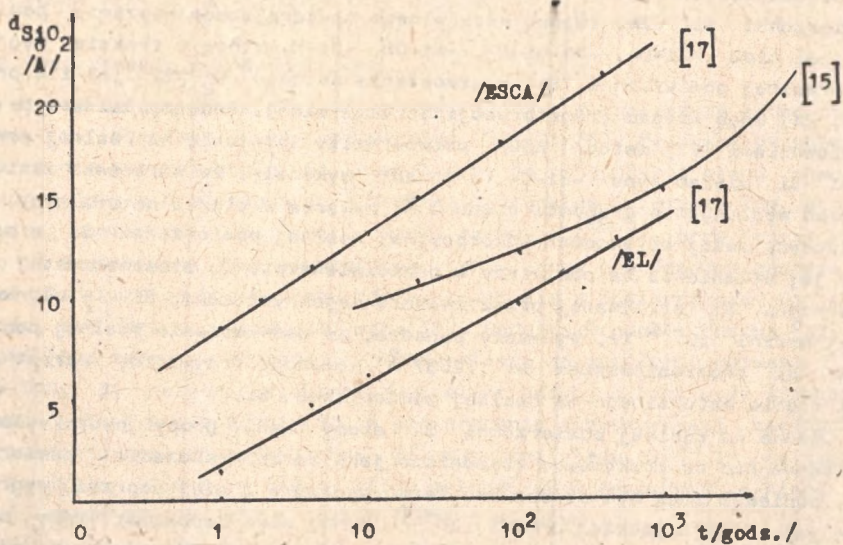
3. Własności fizykochemiczne realnej powierzchni Si

3.1. Grubość i struktura tlenku naturalnego

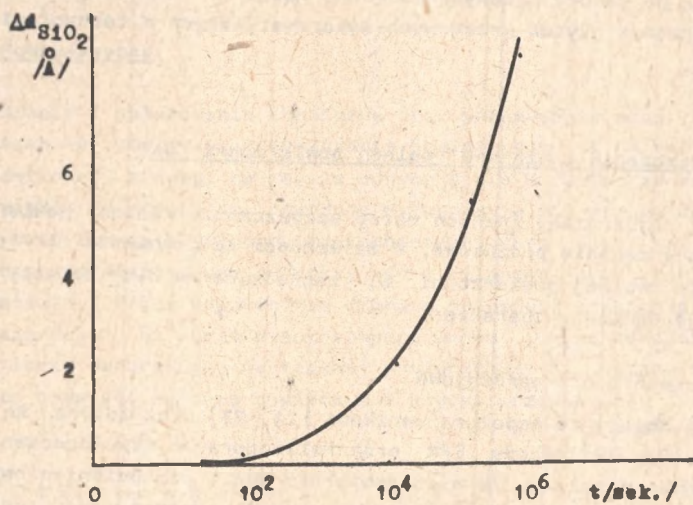
Trawienie i polerowanie chemiczne oraz przemywanie wodą dejonizowaną są zasadniczo końcowymi etapami oczyszczania powierzchni Si w technologii półprzewodnikowej, ale ponieważ procesy te odbywają się w roztworze wodnym, a co ważniejsze na powietrzu, powierzchnia Si pokrywa się tzw. tlenkiem naturalnym będącym niestechiometrycznym SiO_2 , zawierającym głównie defekty strukturalne, grupy silanowe i hydroksylowe [14]. Badania kinetyki utleniania powierzchni Si na powietrzu w temperaturze pokojowej i przy wilgotności 50%, przeprowadzone przez Archera [15] i Lukesa [16] metodą elipsometrii oraz Raidera ze współpracownikami [17] metodami elipsometrii i ESCA, wykazały, że w wyniku kontaktu wytrawionej i przemytej wodą dejonizowaną powierzchni Si z powietrzem narasta na niej gwałtownie warstewka tzw. tlenku naturalnego o grubości około 10 \AA . Proces dalszego dorastania tlenku naturalnego na powietrzu, jak wykazały badania Goodmana i Breeca [18], zachodzi już o wiele wolniej. Kinetykę wzrostu tlenku naturalnego na powierzchni Si, określoną przez Archera [15] oraz Raidera ze współpracownikami [17], przedstawia rys. 1, natomiast kinetykę dorastania tlenku naturalnego na powietrzu, określoną przez Goodmana i Breeca [18], rys. 2.

3.2. Skład chemiczny tlenku naturalnego i zanieczyszczeń realnej powierzchni Si

Ponieważ w technologii zarówno termicznych [19], jak i próżniowych struktur [20] MOS są stosowane wytrawione i przemyte wodą dejonizowaną płytki Si, skład chemiczny realnej powierzchni Si ma istotny wpływ na własności fizykochemiczne a zatem i elektryczne granicy fazowej Si-SiO₂ struktur MOS. Badania Shiota ze współpracownikami [21] metodą fotoindukowanych sygnałów EPR oraz Rużyły ze współpracownikami [22] metodami



Rys. 1. Kinetyka utleniania na powietrzu wytrawionej i przemytej wodą dejonizowaną powierzchni Si [15, 17]



Rys. 2. Kinetyka dorastania tlenku naturalnego na realnej powierzchni Si [18]

fotoindukowanych sygnałów EPR i Augera wykazały istnienie na realnej powierzchni Si tzw. tlenku naturalnego zawierającego wiązania powierzchniowe typu $-\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{Si}-\text{OH}$, $-\text{Si}-\text{H}$, które w trakcie wygrzewania realnej powierzchni Si w atmosferze suchego O_2 [22] jak i w próżni [23, 24] mogą ulegać transformacji strukturalnej. Badania Raidera ze współpracownikami [17] metodą ESCA potwierdziły istnienie na realnej powierzchni Si wiązań typu $-\text{Si}-\text{O}-$, a ponadto wykazały, że warstewka zanieczyszczeń węglowych o grubości rzędu 5 \AA , zawarta w tlenku naturalnym, jest przyczyną małej aktywności adsorpcyjnej realnej powierzchni Si w procesie jej utleniania na powietrzu w przeciwieństwie do atomowoczystej powierzchni Si otrzymanej przez łupanie monokryształów Si w ultrawysokiej próżni 10^{-10} Tr. Wykazały ponadto, że naświetlanie realnej powierzchni Si promieniowaniem UV (2537 \AA) powoduje trzykrotny wzrost grubości tlenku naturalnego na realnej powierzchni Si.

Obecne na realnej powierzchni Si atomy tlenu, grupy hydroksylowe i silanowe nie są traktowane zasadniczo jako zanieczyszczenia powierzchni Si, ponieważ mogą być stosunkowo łatwo usunięte z niej poprzez wygrzewanie jej w ultrawysokiej próżni 10^{-10} Tr. Są nimi natomiast atomy węgla, atomy (jony) metali, chloru, fluoru, siarki oraz tlenki azotu i siatki. Szczegółową analizę stanu czystości realnej powierzchni Si przeprowadzili Cheng [25] metodami LEED i AES, Kern [26] metodą radiochemiczną oraz Meek [27, 28] metodą rozpraszania wstęcznego jonów He^+ 2 MeV i stwierdzili obecność siarki, fluoru, azotu, wapnia, żelaza, miedzi w ilości 10^{13} atomów na 1 cm^2 powierzchni Si. Wydaje się zatem, że przez odpowiednio dobraną procedurę przemywania można zapewnić zadowalającą czystość końcową powierzchni płytek krzemowych wykorzystywanych w technologii półprzewodnikowej.

4. Oczyszczanie próżniowe realnej powierzchni Si

Jedną z najbardziej znanych metod oczyszczania realnej powierzchni Si jest jej wygrzewanie próżniowe. W zależności od ciśnienia i temperatury wygrzewania realnej powierzchni Si zachodzące na niej procesy fizykochemiczne mają odmienny charakter.

4.1. Wygrzewanie niskopróżniowe

Badania Shiota ze współpracownikami [21, 23] oraz autora ze współpracownikami [24, 29] metodą EPR oraz Hollingera ze współpracownikami [30] metodą ESCA wykazały, że niskotemperaturowe i niskociśnieniowe wygrzewanie realnej powierzchni Si powoduje prawdopodobnie jej transformację strukturalną. Tlenek naturalny ulegając dehydratacji [21] przekształca się w tzw. tlenek próżniowy SiO_2 [24, 29] rozmieszczony wysepkowo w granicy fazowej $\text{Si}-\text{SiO}_2$, a jego mostki tlenowe $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ stabilizują niesparo-

wane elektrony -Si próżniowej granicy fazowej Si-SiO₂ odpowiedzialne za sygnał EPR o $g = 2.0055$ [23, 24, 29].

4.2. Wyrzewanie wysokopróżniowe

Wyrzewanie wysokopróżniowe stanowi jedną z ważniejszych metod otrzymywania tzw. atomowoczystej powierzchni Si [31-34]. Ponieważ osłonięta powierzchnia monokryształu Si zawsze dąży do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej z otaczającą ją atmosferą, warunkiem istnienia tzw. atomowoczystej powierzchni Si jest próżnia rzędu 10^{-10} Tr, przy której pokrycie 1% powierzchni Si monowarstwą tlenku, przy prawdopodobieństwie "przyklepienia" każdego atomu tlenu zderzającego się z powierzchnią Si równym jeden, zachodzi w czasie 10^3 sek [35]. Badania Brauna i Buscha [31] oraz Esaki [32] metodą termoemisji a także Allena ze współpracownikami [33] oraz Jony [34] metodami spektroskopii elektronowej wykazały, że przekształcenie realnej powierzchni Si w powierzchnię atomowoczystą zachodzi przy wygrzewaniu realnej powierzchni Si w próżni rzędu 10^{-10} Tr w temperaturze około 1550 K, w czasie kilku sekund lub w temperaturze nieco niższej, rzędu 1200 K, ale w czasie około 1 minuty.

Regeneracja atomowoczystej powierzchni Si po jej zapowietrzeniu zachodzi w zbliżonych warunkach (10^{-10} Tr, 1550 K 20 sek.) wygrzewania próżniowego.

Wadą metody wysokotemperaturowego wygrzewania próżniowego jest przemieszczanie się powierzchniowych atomów Si i dyfuzja zanieczyszczeń nieorganicznych do obszaru przypowierzchniowego płytek krzemowych [36].

5. Podsumowanie

Trawienie i polerowanie chemiczne oraz przemywanie wodą dejonizowaną, stanowiące końcowe etapy oczyszczania powierzchni Si w technologii półprzewodnikowej, z uwagi na to, że odbywają się w roztworze wodnym a przede wszystkim na powietrzu, powodują wytworzenie się na powierzchni Si tzw. tlenku naturalnego, będącego niestechiometrycznym SiO₂, zawierającym defekty strukturalne, grupy hydroksylowe i silanowe oraz zanieczyszczenia nieorganiczne. Przez odpowiednio dobraną procedurę trawienia i przemywania powierzchni Si oraz wysokotemperaturowe i wysokopróżniowe wygrzewanie tlenku naturalnego na realnej powierzchni Si można zapewnić zadowalającą czystość końcową powierzchni płytek krzemowych.

Podziękowanie

Wyrażam gorące podziękowanie Panu Prof. drowi hab. Aleksandrowi Opilskiemu za wnikliwe przejrzenie rękopisu i szereg cennych uwag i sugestii.

LITERATURA

- [1] HANEMAN D.: Phys. Rev. B 170, 705, (1968).
- [2] LEMKE B.P., HANEMAN D.: Phys. Rev. Lett. 35, 1376, (1975).
- [3] KAPLAN D., LEPINE D., PETROFF Y., THIRRY P.: Phys. Rev. Lett. 35, 1379, (1975).
- [4] LANDER J.J., GOBELI G.W., MORRISON J.: J. Appl. Phys. 34, 2298, (1963).
- [5] TALONI A., HANEMAN D.: Surface Sci. 10, 215, (1968).
- [6] IBACH H., ROWE J.E.: Surface Sci. 43, 481, (1974).
- [7] ROWE J.E., PHILLIPS J.C.: Phys. Rev. Lett. 32, 1315, (1974).
- [8] VEDAM K., SO S.S.: Surface Sci. 29, 379, (1972).
- [9] OHLIDAL M., OHLIDAL J., LUKES F.: Surface Sci. 55, 467, (1976).
- [10] FAUST J.W.: Surface Sci. 13, 60, (1969).
- [11] REGH J., SILVEY G.: Electrochem. Technol. 3-4, 155, (1968).
- [12] BLAKE H., MENDEL E.: Solid State Technol. 7, 42, (1970).
- [13] HOLMES P.J., CHELL J.E.: Microelectron. Reliabil. 5, 337, (1965).
- [14] RUŻYŁO J.: Phys. Stat. Solidi (a) 48, 199, (1978).
- [15] ARCHER R.J.: J. Electrochem. Soc. 104, 619, (1957).
- [16] LUKES F.: Surface Sci. 30, 91, (1972).
- [17] RAIDER S.I., FLITSCH R., PALMER M.J.: J. Electrochem. Soc. 122, 413, (1975).
- [18] GOODMAN A.M., BREEC J.M.: J. Electrochem. Soc. 177, 982, (1972).
- [19] KERN W., ROESLER R.R.: J. Vac. Sci. Technol. 14, 1082, (1977).
- [20] IZUKA J., NISHIZAWA J.: J. Inst. Electr. Engrs Jap. 89, 2315, (1969).
- [21] SHIOTA I., MIYAMOTO N., NISHIZAWA J.: Proc. II Int. Conf. Solid Surf. Kyoto 1974, 417, (1974).
- [22] RUŻYŁO J., SHIOTA I., MIYAMOTO N., NISHIZAWA J.: J. Electrochem. Soc. 123, 26, (1976).
- [23] SHIOTA I., MIYAMOTO N., NISHIZAWA J.: Surface Sci. 36, 414, (1973).
- [24] SZUBER J., SALAMON B.: Phys. Stat. Solidi (a) 53, 289, (1979).
- [25] CHANG C.C.: Surface Sci. 23, 283, (1970).
- [26] KERN W.: RCA Rev. 31, 207, (1970).
- [27] MEEK R.L., BUCHT T.M., GIBBON C.F.: J. Electrochem. Soc. 120, 1241, (1973).
- [28] MEEK R.L.: J. Electrochem. Soc. 121, 172, (1974).
- [29] SZUBER J., DŁUGOSZ B.: Phys. Stat. Solidi (a) 55 K, (1979).
- [30] HOLLINGER G., JUGNET Y., BERTOSA P., TRAN MINH DUC: Chem. Phys. Lett. 36, 441, (1975).
- [31] BRAUN A., BUSCH G.: Helv. Phys. Acta 20, 33, (1947).
- [32] ESAKI L.: J. Phys. Soc. Jap. 8, 347, (1953).
- [33] ALLEN F.G., EISINGER J., HAGSTRUM H.D., LOW J.T.: Appl. Phys. 30, 1563, (1959).
- [34] JONA F.: Appl. Phys. Lett. 6, 205, (1965).
- [35] ERTL G., KUEPPERS J.: LEED and Surface Chemistry, 1974.
- [36] ALLEN F.G., GOBELI D.: J. Appl. Phys. 35, 597, (1964).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ Si В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Р е з ю м е

В работе представлено методику обработки поверхности Si в полупроводниковой технологии, физикохимические свойства реальной поверхности Si и возможности термической очистки поверхности Si в ультравысоком вакууме.

PHYSICOCHEMISTRY OF Si SURFACE IN
SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY

S u m m a r y

The paper presents a description of the preparation of Si surface for semiconductor technology, physicochemical properties of the real Si surface and the possibility of thermal cleaning of the Si surface in ultra-high vacuum.

Wpłynęło do Redakcji 2.X.1979 r.

Recenzent

Prof. dr hab. Aleksander Opilski