

УДК 621.317.321:628.38

## УСТАНОВКА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ВЕЛИЧИНИ ТА РОЗПОДІЛУ ПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ Si - ПЛАСТИН МЕТОДОМ КОНТАКТНОЇ РІЗНИЦІ ПОТЕНЦІАЛІВ

© Волощук А. Г., Білоголовка В. Т., 2002

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

*Описана установка неруйнівного контролю якості фізико-хімічного стану поверхні напівпровідників, шляхом вимірювання поверхневого потенціалу. Приведені функціональна схема і технічні характеристики установки. Викладено вибіркові результати, що відображують вплив хімічних обробок на величину поверхневого потенціалу Si-пластин.*

Електрофізичні параметри напівпровідникових приладів та мікросхем у значній мірі визначаються електронним станом поверхні базового матеріалу. Одним із показників стану поверхні, який технічно доступний для вимірювання, є поверхневий потенціал (ПП). Знак і величина ПП напівпровідника залежить від фізико-хімічного стану його поверхні, який формується на всіх технологічних стадіях обробки поверхні.

Серед відомих методів вимірювання ПП – це метод контактної різниці потенціалів (КРП), який (метод Кельвіна) приваблює відносною простотою технічного вирішення та універсальністю. Відомо [1], що КРП  $e\varphi_k$  визначається різницею термоелектричних робіт виходу електрону (РВЕ) із напівпровідника  $\Phi_T$  і металу  $\Phi_M$ , тобто

$$e\varphi_k = \Phi_T - \Phi_M \quad (1)$$

Аналіз енергетичної системи "метал-діелектрик-напівпровідник" показує (рис. 1), що кількісне співвідношення між визначальними параметрами даної моделі може бути вираженим через таке рівняння:

$$\Phi_{II} = \chi + E_g, \quad (2)$$

$$\Phi_T = \chi + E_g - (E_F - E_V) - kT\gamma_s, \quad (3)$$

де  $\Phi_{II}$  - фотоелектрична робота виходу електрону з напівпровідника,  $\chi$  - енергія спорідненості до електрону в напівпровіднику,  $E_g$  - ширина забороненої зони,  $E_F$  - рівень Фермі,  $kT\gamma_s$  - вигин зон в поверхневому бар'єрі.

Базуючись на основних положеннях фізики поверхні напівпровідників, шляхом нескладних перетворень, можна показати, що у відсутності зовнішнього електричного поля

$$e\varphi_k = [\Phi_{II} - \Phi_M - (E_F - E_V)] - kT\gamma_s. \quad (4)$$

Вираз, що стоїть в квадратних дужках, практично не залежить від стану поверхні і вимірювана зміна КРП, в основному, буде зумовлена зміною величини поверхневого бар'єру  $\gamma_s$ , причиною якої може бути навіть "слабка" (фізична) форма абсорбції [2].

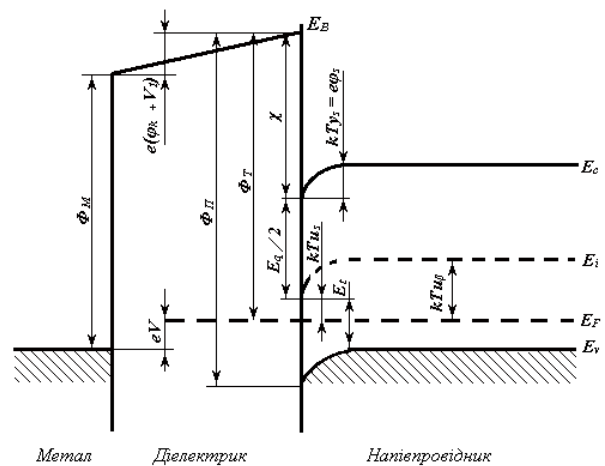


Рис. 1. Енергетичний стан електрону в системі метал-діелектрик-напівпровідник

Необхідно відмітити, що у дослідженнях прикладного характеру часто немає необхідності знати абсолютне значення РВЕ досліджуваного напівпровідника. Для контролю фізико-хімічного стану його поверхні досить мати масив експериментальних значень КРП при умові, що поверхневий потенціал еталонного електроду залишається незмінним у процесі вимірювання.

В даній роботі описана функціональна схема установки для вимірювання величини ПП і його розподілу, приведено технічні характеристики установки, а також викладено вибіркові результати, які відображують вплив способу хімічної обробки поверхні Si-пластин на величину КРП.

В основу роботи установки покладено компенсаційний метод вимірювання КРП, що виникає між досліджуваною поверхнею напівпровідника (1) і платиновим еталонним електродом (2), які утворюють динамічний конденсатор (рис. 2).

Змінна електрорушійна сила, що виникає при цьому, прямопропорційна величині поверхневого потенціалу напівпровідника. Підсилюється вона

електрометричним підсилювачем, який з ізолятором (3) і забезпечують достатній вхідний опір (~150 МОм).



Рис. 2. Схема установки для вимірювання контактної різниці потенціалів поверхні кремнієвих пластин

Електрометричний підсилювач навантажений інтегратором, робота якого синхронізована з механічним вібратором. Працює інтегратор у ключовому режимі, що дає змогу виділяти корисний сигнал при співвідношенні "сигнал:шум" - 1:10. В результаті на виході інтегратора формується змінний сигнал прямокутної форми, амплітуда якого пропорційна величині КРП. Даний сигнал використовується фазочутливим синхронним детектором для формування компенсуючої напруги, яка зворотним зв'язком подається на вхід електрометра, що забезпечує автоматичне вимірювання потенціалу, а також використовується осцилографічним індикатором при ручній компенсації КРП. Одночасно величина компенсуючої напруги, яка в момент компенсації дорівнює КРП, відображається цифровим вольтметром і при необхідності самопишучим потенціометром. В режимі ручного вимірювання поверхневого потенціалу використовується малопотужне біполярне джерело постійної напруги, яке забезпечує можливість компенсації сигналу в межах  $\pm 1$  В та  $\pm 4$  В.

Для надання платиновому електроду зворотно-поступальних коливань в установці використано оригінальну електромагнітну систему, яка збуджується генератором звукової частоти. Коливання відбуваються на частоті механічного резонансу еталонного електроду (300...400 Гц), що дає змогу отримати максимальну амплітуду корисного сигналу при мінімальних фонових наводках з боку електромагнітної системи вібратора.

Єдиний генератор коливань звукової частоти забезпечує синхронність роботи електромеханічного перетворювача, синхронізатора та детектора, що підвищує чутливість і гарантує стабільність роботи установки в цілому.

Прилад зібрано на базі кінематичної системи установки "Зонд-5М", що дозволяє сканувати поверхню напівпровідникових пластин згідно заданої програми.

Обробляючи інформацію про електронний стан поверхні досліджуваного матеріалу і з'являючи її

з даними сенсора переміщення робочого електроду, за допомогою персональної ЕОМ можна створювати тримірні графіки розподілу поверхневого потенціалу на поверхні напівпровідникової пластини.

Установка для вимірювання поверхневого потенціалу Si-пластин методом динамічного конденсатора характеризується такими технічними даними: границі вимірювання КРП - 4 В; вхідний опір електрометра - 150 МОм; чутливість установки - 0,001 В; діаметр еталонного електроду - 0,6...8,0 мм; час одиничного вимірювання:

- при ручній компенсації КРП - 5 с;
- при автоматичній компенсації КРП - 0,1 с;
- напруга живлення - 220 В;
- споживна потужність без периферійних приладів - 20 ВА;
- технічний ресурс - 5000 год.

Як відомо [3] виробництво мікросхем та електронних приладів включає низку технологічних операцій, в процесі яких формується структурний, хімічний та електронний стан поверхні базового напівпровідникового матеріалу. На кожній стадії виробництва, а також при транспортуванні і зберіганні напівпровідникових пластин реально існує можливість неконтрольованого забруднення їх поверхні механічними, молекулярними та іонними домішками [4]. Тому важливою і необхідною умовою електронного та мікроелектронного виробництва є постійний контроль фізико-хімічного стану поверхні напівпровідникових матеріалів.

У зв'язку з цим описана вище установка була апробована в умовах виробництва як засіб контролю електронного стану поверхні Si-пластин на різних стадіях технологічного процесу.

В табл. 1. представлені результати вимірювання КРП п'яти партій Si-пластин, які пройшли механічну обробку поверхні і поступили на дільницю хімічної обробки. Як слідує із отриманих даних (табл. 1) середні значення КРП контрольованих партій Si-пластин знаходяться в межах 280...320 мВ, тобто відрізняються між собою не більше, як на 15 %.

Таблиця 1 - Контактна різниця потенціалів Si-пластин після механічної обробки (в партії по п'ять пластин).

№ пп.	Середнє значення КРП, мВ	Дисперсія значень КРП, мВ	Середнє квадратичне відхилення значень КРП по партіях, мВ
1	279	1914	43
2	252	277	16
3	318	221	12
4	319	495	23
5	292	326	19
6	308	443	21

Відносна однорідність значень КРП механічно

оброблених пластин, що певний час зберігалися на складі, зумовлена на нашу думку явищами "старіння" поверхні напівпровідника, в процесі якого на поверхні кремнію утворюється стабільна, за хімічним складом, оксидна плівка [5]. Однак суттєві відмінності в значеннях дисперсії ( $\Delta D = 88\%$ ) і середнього квадратичного відхилення КРП ( $\delta = 72\%$ ) як між пластинами партій, так і між партіями пластин (табл. 1) дозволяють нам зробити висновок про те, що в енергетичному відношенні поверхня механічно оброблених *Si*-пластин є досить неоднорідною.

Для цілеспрямованої стабілізації електронного стану поверхні напівпровідникових матеріалів широко використовуються технологічні процеси міжопераційної та фінішної очистки поверхні, які реалізуються, здебільшого, через відповідні хімічні та фізико-хімічні обробки [6]. В табл. 2 наведено схеми хімічних обробок, що застосовуються на підприємствах для міжопераційної та фінішної очистки поверхні *Si*-пластин.

Результати вимірювання КРП партій *Si*-пластин, які пройшли відповідні хімічні обробки, представлені в табл. 3.

Таблиця 2 - Технологічні схеми хімічних обробок поверхні *Si*-пластин.

Схема хімічної обробки	Умови хімічної обробки
<i>A</i>	Обробка <i>Si</i> -пластин у водному розчині ТАС ОЕДФ ( $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=10$ хв), промивка в гарячій ( $t=80\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=2$ хв) і холодній ( $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=45$ хв) деіонізованій воді.
<i>B</i>	Обробка <i>Si</i> -пластин у аміачно-перексидній суміші ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:8$ ) ( $t=60\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=15$ хв), промивка відповідно схеми <i>A</i> .
<i>B</i>	Обробка <i>Si</i> -пластин в Р - травнику ( $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=2$ хв), очистка в розчині ОЕДФ і промивка відповідно схеми <i>A</i> .
<i>Г</i>	Обробка <i>Si</i> -пластин в хлоридноперексидній суміші ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:8$ ) ( $t=70\text{ }^\circ\text{C}$ , $\tau=20$ хв) і промивка відповідно схеми <i>A</i> .

Таблиця 3 - Вплив хімічних обробок поверхні *Si*-пластин на величину КРП.

№	Схема хімічної обробки	Середнє значення КРП, мВ	Дисперсія значень КРП, мВ	Середнє квадратичне відхилення значень КРП, мВ
1	<i>A</i>	403	80	8
2	<i>B</i>	593	246	15
3	<i>B</i>	335	302	16
4	<i>A</i>	378	48	7
5	<i>B</i>	385	27	5
6	<i>Г</i>	364	22	5

Аналіз отриманих результатів та їх співставлення із значеннями КРП вихідних *Si*-пластин (табл. 1) дають змогу зробити ряд узагальнень, які, на нашу думку, методологічно розкривають суть причинно-наслідкового взаємозв'язку між способом хімічної обробки, поверхневими фізико-хімічними процесами та електронним станом поверхні напівпровідника.

1. Розглянуті нами схеми хімічних обробок *Si*-пластин, як свідчать експериментальні дані (табл. 1 і табл. 3) приводять до збільшення КРП, що в даному випадку відповідає зменшенню РВЕ. Причиною зменшення РВЕ може бути або підвищення позитивного, або зниження негативного поверхневого потенціалу напівпровідника. Розрахунок показує, що РВЕ вихідних пластин знаходиться в межах 5,05...5,09 еВ, що значно вище РВЕ атомарно-чистої поверхні кремнію, яка згідно [7] дорівнює 4,82 еВ. Отже можна зробити висновок про те, що на поверхні механічно полірованих (вихідних) *Si*-пластин існує певний негативний заряд, який в процесі відповідних хімічних обробок (табл. 2) зменшується. Вагомим доказом цього є й те, що значення ізоелектричної точки КРП (для кремнію 540 мВ [8]) не досягається (табл. 3).

2. Залежність середніх значень КРП партій *Si*-пластин від способу їх хімічної обробки (табл. 3) вказує на те, що не всі контрольовані нами схеми обробок в однаковій мірі впливають на електронний стан поверхні напівпровідника. Найбільш суттєве зниження негативного заряду робочої поверхні вихідних *Si*-підкладок ( $\Delta U_{\text{КРП}} = 31\%$ ) спостерігається у випадку їх обробки за схемою *A* і мінімальне ( $\Delta U_{\text{КРП}} = 5\%$ ) - за схемою *B* (табл. 2).

Приймаючи до уваги те, що схема *A* включає обробку *Si*-пластин в очищаючій суміші, яка містить розчини поверхнево-активної речовини ТАС і комплексну оксиетилендифосфонієвої кислоти (ОЕДФ)<sub>2</sub>, то зміну КРП в даному випадку можна пов'язати з адсорбцією інгредієнтів суміші на поверхні напівпровідника. Вагомий вплив адсорбції поверхнево-активних молекул на КРП поверхонь *Si*-пластин і, відповідно, на їх поверхневий потенціал виявлений при дослідженні модельних систем в роботі [9].

3. Розглянуті нами варіанти хімічних обробок *Si*-пластин, викликають також зменшення значень  $\Delta D$  та  $\delta$  КРП (табл. 3). Причому дана тенденція сильніше виражена для  $\delta$ , яке зменшується під впливом хімічних обробок на 20...80% і знаходиться, за виключенням схеми *B*, в межах 5...8 мВ. Даний експериментальний факт вказує на те, що в процесі хімічної обробки за схемами *A*, *B* та *Г* (табл. 2) відбувається стабілізація значень поверхневого потенціалу *Si*-пластин в плані їх однорідності. На думку авторів [10] такий характер зміни поверхневого потенціалу є ознакою підвищення ступеня фізико-

хімічної чистоти поверхні напівпровідника і стабілізації її електронного стану.

Таким чином, узагальнення одержаних нами експериментальних результатів показує, що історично відомий спосіб вимірювання КРП методом динамічного конденсатора (метод Кельвіна) може бути використаний і сьогодні як ефективний засіб контролю та стандартизації техпроцесів напівпровідникового та мікроелектронного виробництва. Розроблена на базі даного методу установка вимірювання поверхневого потенціалу дозволяє одержувати актуальну експрес-інформацію щодо контролю за діючими технологічними процесами, а також формувати банк експериментальних даних для розробки нових технологій міжопераційних і кінцевих обробок поверхні кремнію та інших напівпровідникових матеріалів.

1. Проблемы физики поверхности полупроводников / О. В. Снитко, Н. В. Саченко, В. Е. Примаченко / Под ред. О. В. Снитко. - К.: Наук. думка, 1981. - 332 с. 2. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. - М.: Наука, 1978. - 256 с. 3. Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. - М.: Металлургия, 1979. - 408 с. 4. Шуляковский А. Е., Сотни-

ков В. С., Иванов В. И. Процессы отмывки кремниевых подложек в производстве полупроводниковых приборов // Обзоры по электронной технике. - Сер. 2.: Полупроводниковые приборы. - 1984. - Вып. 2 (106) - 72 с. 5. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. - М.: Наука. - 480 с. 6. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б. Д. Луфт, В. А. Перевоицков, Л. Н. Возмилова / Под ред. Б. Д. Луфте. - М.: Радио и связь, 1982. - 136 с. 7. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов: Справочник. - К.: Наук. думка, 1975. - 704 с. 8. Литовченко В. Г., Снитко О. В. Поверхностные свойства кремния // Физика твердого тела. - 1960. - Т. 2. - № 4. - С. 591-604. 9. Мазуркевич Я. С., Волощук А. Г., Билоголовка В. Т. Финишная очистка поверхности кремниевых пластин в азеотропных смесях // Тез. докл. II Всесоюз. конф.: Физ. основы надежности полупроводниковых приборов и микросхем. - Т. 1.- Кишенев, 1986. - С. 27. 10. Влияние подготовки поверхности кремния на качество термически выращенных слоев двуокиси кремния / В. Д. Алехин, Э. Т. Ажажа, Н. Л. Полякова, Л. А. Степанова // Электронная техника.- Сер.2: Полупроводниковые приборы. - 1975. - Вып. 10 (102). - С. 112-117.

УДК 681.2

## ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

© Горслов В. О., 2002

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

**Розглянуто регресійні методи визначення поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі. Показані різні шляхи підвищення точності визначення поверхневого натягу методом лежачої краплі з використанням сучасних засобів відеотехніки і обчислювальної техніки.**

Історично сформувався два підходи до вирішення задачі визначення поверхневого натягу рідин  $\sigma$  на межі з оточуючим її газом методом лежачої краплі [1].

Один із них характеризується мінімальним числом вимірюваних величин, які необхідно отримати із досліду. На реальному профілі меніска лежачої краплі визначаються координати двох точок [1] (або одна з відомим кутом нахилу дотичної) при відомих координатах вершини краплі – омболічної точки, через які проводиться теоретичний профіль, що характеризується радіусом кривизни в омболічній точці  $R_0$  та капілярною сталою  $a^2$ , значення якої підлягає визначенню. У цьому випадку інформація про

інші точки профілю не використовується.

Точність визначення поверхневого натягу при цьому визначається точністю визначення координат всіх вказаних точок. Цей підхід не використовує усіх резервів, якими володіє метод лежачої краплі. Якщо визначити координати значно більшої кількості точок поверхні, та ще й у різних її меридіанних січеннях, то шляхом мінімізації відхилень теоретичного профілю від реального можна суттєво зменшити вплив випадкових похибок, які будуть мати місце при визначенні координат точок. В цьому і полягає відмінність другого підходу визначення  $\sigma$  від першого. Звичайно, що при цьому зростає трудоемкість процедури визначення  $\sigma$ , але наявність як спеціаль-