

## АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SiO}_2$ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АПН

А. А. КАПЛИН, А. Н. ПОКРОВСКАЯ, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Одной из главных задач полупроводниковой техники является изготовление надежных приборов, способных работать в течение длительного времени. На характеристики полупроводниковых приборов и процент выхода годных приборов в их производстве существенную роль оказывает степень очистки. Наличие примесей значительно ухудшает электрические свойства полупроводников. Поскольку пленки  $\text{SiO}_2$  служат источником диффузии микроэлементов в полупроводниковый материал, то большой интерес представляет анализ этих пленок на содержание примесей, а также воды, плавиковой кислоты, травителей на основе плавиковой кислоты, используемых для травления пленок, в том числе и  $\text{SiO}_2$ , и для очистки поверхностей твердых схем.

Вопросу анализа пленок  $\text{SiO}_2$  на некоторые примеси посвящено немного работ, причем для анализа брались макронавески  $\text{SiO}_2$  порядка 1,0—2,0 г. Вайнштейн с сотр. [1, 2] определяли амальгамно-полярографически  $>3 \cdot 10^{-8}\%$  Cu и Pb в  $\text{SiO}_2$ . Навеска для анализа бралась 2 г, время электролиза — 5 мин,  $\varphi_0 = -0,8$  в. Продолжительность анализа  $\text{SiO}_2$  составляла 12 часов. В работе Виноградовой и Каменева [3] приводится методика определения  $(3,25—4,4) \cdot 10^{-6}\%$  Bi на фоне HCl, а также методика совместного определения Pb и Tl на фоне 0,1 N KCl в присутствии комплексона III. По этой методике Pb определяется в количестве  $(2—3) \cdot 10^{-8}$  М, а Tl  $< 1 \cdot 10^{-8}$  М. Работ, посвященных анализу микроколичеств  $\text{SiO}_2$  методом АПН, мы не встретили.

Для растворения пленок  $\text{SiO}_2$  используются плавиковая кислота и вода. Эти же реактивы входят в состав многих других травителей, реактивов, используемых для очистки поверхности в производстве интегральных схем. Методом АПН ранее проводился анализ HF на некоторые примеси, например, было определено  $>10^{-8}\%$  Zn, Pb и  $>5 \cdot 10^{-7}$  Cu на фоне 1 N KOH и NaOH [4], а также  $10^{-8}$  М Cu, Pb, Cd, Tl на фоне 0,4 N HCl [5].

Целью данной работы является анализ пленок  $\text{SiO}_2$  на содержание Zn, Cd, Pb, Sn, In, Tl, Cu, Sb, Bi методом АПН, причем анализ ведется из одной пробы при навеске ее —  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Поскольку для травления  $\text{SiO}_2$  используется  $\text{H}_2\text{O}$  и HF, то проведен их анализ на содержание указанных 9 элементов.

Подготовка  $\text{SiO}_2$  для анализа проводится по следующей схеме. Для перевода пленки в раствор используется разбавленная HF (1:3), которая снимает пленку за 1—2 мин, не растворяя материал

подложки (в нашем случае материалом подложки является кремний). Для выпарки  $\text{SiF}_4$  подобрана оптимальная температура, при которой не улетучиваются фториды определяемых элементов, температура не должна превышать  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ .

Следующим этапом в подготовке к амальгамно-полярографическому анализу пленок  $\text{SiO}_2$  является выбор индифферентного электролита. Пользуясь таблицей спектров [6], в качестве фона для определения Cd, Pb, Cu, Sb, Bi выбрана 0,25 н. HCl; для определения Sn—Zn, HCl; для определения Zn наиболее удобным фоном является 0,02 н.  $\text{NH}_4\text{F}$ . Определение In и Tl проводится на фоне 2,5 М КОН, причем при определении Tl в раствор добавляется виннокислый натрий для связывания в комплекс Cd, в присутствии которого проводится определение Tl и который мешает определению Cd.

Для работы используется полярограф LP-60 (Чехословакия), полярографическая ячейка конструкции Кулешова со вставными платиновыми стаканчиками. В качестве катода мы выбрали ртутный пленочный электрод, изготовленный путем вклеивания серебряной проволоочки эпоксидной смолой в стеклянную трубку, в качестве анода — насыщенный каломельный электрод. Отдувка кислорода из раствора и перемешивание его осуществляется аргоном.

### Методика определения

Образец ( $\text{Si} + \text{SiO}_2$ ) взвешивается на аналитических весах с точностью до  $10^{-5}$  г и переносится в платиновый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту. Для снятия пленки  $\text{SiO}_2$  с подложки используется разбавленная плавиковая кислота (1:3) в количестве 2—3 мл. Кислота HF предварительно очищается перегонкой в палладиевом перегонном аппарате и перед анализом проверяется на содержание всех анализируемых элементов. Для проверки HF на чистоту берем 3 мл ее и выпариваем досуха при  $t = 100^\circ\text{C}$ , затем анализируем на содержание примесей по методике, приведенной ниже. То же самое относится и к воде, используемой в анализе для приготовления рабочих растворов, травителей и для очистки поверхности. Для анализа берем 10—15 мл.

После травления пленки в течение 1—2 мин подложка осторожно вынимается из стаканчика фторопластовым пинцетом, промывается чистой водой над стаканчиком с стравленной пленкой, высушивается и взвешивается с точностью до  $10^{-5}$  г. По разности весов определяется вес анализируемой пленки. Избыток плавиковой кислоты удаляется выпариванием при  $t^\circ = 100\text{--}110^\circ\text{C}$ . Затем в стаканчик добавляется 5 мл индифферентного электролита 0,02 н.  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $\varphi_0 = -1,7$  в (отн. нас. к. э.) в течение 10 мин проводится восстановление ионов Zn. Анодный пик Zn начинаем регистрировать от  $\varphi = -1,2$  в; потенциал пика Zn равен  $-1,0$  в (отн. нас. к. э.). Чувствительность прибора при регистрации пика Zn —  $1 \cdot 10^{-9}$  а/мм.

После выпарки данного фона при  $t^\circ\text{C}$  добавляем в стаканчик 5 мл 0,25 н. HCl и при потенциале ( $-1,2$  в) проводим электролиз ионов Cd, Pb, Cu, Bi, которые регистрируем при потенциалах пиков соответственно:  $\varphi_{\text{ncd}} = -0,65$  в,  $\varphi_{\text{npb}} = -0,45$  в,  $\varphi_{\text{ncu}} = -0,25$  в,  $\varphi_{\text{nbil}} = -0,05$  в. Оптимальный потенциал накопления для Sb —  $-0,5$  в, а  $\varphi_{\text{nsb}} = -0,15$  в.

Подкисляя фон до концентрации HCl, соответствующей 3 н., при  $\varphi_n = -0,45$  (т. е. при  $\varphi_n$ , соответствующем  $\varphi_{\text{npb}}$ ) получаем суммарный пик Sn+Pb, и о концентрации ионов Sn судим по разности пиков (Sn+Pb), полученных на фоне 3 н. HCl, и пика Pb, полученного на фоне 0,25 н. HCl или нейтральном фоне 0,02 н.  $\text{NH}_4\text{F}$ . Выпариваем соляно-

Таблица 1

Опред. элемент	HF марки „осч“	Пленки SiO <sub>2</sub> , выращенные термически	Вода различной степени очистки				
	(C×10 <sup>8</sup> ), %		(m×10 <sup>8</sup> ) абс.г	(C×10 <sup>8</sup> ), %			
		бидист. (1-я стад. деиониз.)		бидист. (1-я стад. дистил.)	деиониз. с ρ=4,2 μом	после УФ-250 с ρ=1,6 μом	после „Super-Q“
Zn	2,0	9,9	6,0	800,0	10,0	63,0	1,2
Cd	<1,0	1,9	<1,0	2,0	2,6	1,8	<1,0
Pb	1,0	1,28	4,0	20,0	400	15,0	<1,0
Sn	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Jn	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Tl	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Cu	<1,0	<1,0	1,2	26,0	20,0	6,0	<1,0
Sb	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Bi	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0

кислый фон, прибавляем 5 мл 2,5 н. КОН и при  $\varphi_0 = -1,9$  в проводим восстановление ионов In. Съемка полярограммы начинается с  $\varphi = -1,1$  в; а  $\varphi_{\text{In}} = -0,77$  в (отн. нас. к. э.). После определения Zn в стаканчик для полярографирования добавляем 0,1 г сухой соли виннокислого натрия и при  $\varphi = -0,9$  в проводим электролиз ионов Tl, потенциал пика которого равен  $-0,55$  в (отн. нас. к. э.).

По данной методике проведен анализ воды, различной степени очистки, и HF, используемых в технологии производства интегральных схем, а также пленок SiO<sub>2</sub> (табл. 1). Результаты эти не являются общими, а характеризуют только данный технологический процесс.

### Выводы

1. Предложена методика определения ряда элементов (Zn, Cd, Pb, Sn, In, Tl, Cu, Sb, Bi) в воде, различной степени очистки, HF, используемых в производстве ИС.

2. Приведена методика определения ряда элементов в пленках SiO<sub>2</sub> из навески  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Определение всех 9 элементов проводилось из одной навески.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Вайнштейн, К. Я. Гинзбург. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». «Наука», 64, 1965.
  2. Ю. И. Вайнштейн, К. Я. Гинзбург. Сб. «Методы анализов химических реактивов и препаратов». М., ИРЕА, вып. 28, 1966, 125—133.
  3. Е. Н. Виноградова, А. И. Каменев. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. 15, 1965, 175—178.
  4. С. И. Синякова, Н. В. Маркова. Сб. «Методы анализа веществ особой чистоты». М., «Наука», 1965, 507—509.
  5. P. Berg, J. Dolezal, E. Hrabánková. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 39, № 1, 308—313, 1968.
  6. Р. Ф. Зарубина, Н. А. Колпакова, А. А. Каплин. «Завод. лабор.», 1971, № 1, стр. 11—12.
-