

УДК 62-03+53.01/53.043
ОПТИМИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ КВАРЦЕВЫХ ТРУБ В ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Литвиненко В.Н.¹, Дощенко Г.Г.², Самойлов Н.А.³,

¹ Херсонский национальный технический университет

² Херсонская государственная морская академия

³ Институт физики полупроводников НАН Украины (Херсон)

Исследовано влияние дополнительной обработки кварцевых труб, используемых при диффузии бора, водяным паром на качество их очистки. Показано, что применение разработанного метода очистки кварцевых труб дает возможность существенно повысить эффективность обработки. Приведены оптимальные режимы обработки труб водяным паром.

Ключевые слова: кварцевая труба, водяной пар, очистка, обработка, диффузия, двуокись кремния.

UDC 62-03+53.01/53.043
OPTIMIZATION OF CLEANING QUARTZ PIPES IN TECHNOLOGY
SEMICONDUCTOR ELECTRONICS

Litvinenko V.N.¹, Doschenko G.G.², SamoiloV N.A.³,

¹ Kherson national technical university,

² Kherson state marine academy,

³ Institute of physics of semiconductors of National academy of sciences of Ukraine (Kherson)

Influencing of additional treatment of quartz pipes, used for diffusion of the boron is probed, by aquatic steam on quality of their cleaning. It is shown that application of the developed method of cleaning of quartz pipes is given by possibility substantially to promote efficiency of treatment. The optimum modes of treatment of pipes aquatic steam are resulted.

Keywords: quartz pipe, aquatic steam, cleaning, treatment, diffusion, dioxide of silicon.

1. Введение. Кварцевые трубы в составе диффузионных печей широко применяются в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем в качестве высокотемпературного реактора для проведения процессов термического окисления, диффузии примесей, различных высокотемпературных отжигов [1]. В производстве р⁺-п диодов кварцевые трубы используются для диффузии бора [2]. В процессе диффузии на внутренних стенках кварцевых труб и в порах в кварце образуется боросиликатное стекло, являющееся хорошим геттером. При температурах диффузии бора (950-1100° С) боросиликатное стекло интенсивно адсорбирует различные примесные атомы, газы и пары. Примеси, содержащиеся в кварце, могут проникать в изготавливаемые р-п-структуры, снижая их выход. В серийном производстве кварцевые трубы за свой срок

службы (примерно один год) подлежат периодической очистке с интервалом в один месяц.

Очистка кварцевых труб представляет значительную трудность. Особенно труднорастворимыми являются пленки боросиликатного стекла, образующиеся на поверхности труб в процессе диффузии бора. Для их удаления, обычно, используют комплексную химическую обработку.

Одним из традиционных способов очистки кварцевой оснастки и, в частности кварцевых труб, является двухэтапная очистка [3]. На первом этапе производится химическая обработка оснастки в царской водке в течение часа, промывка в дистиллированной воде и сушка спиртом. Вторым этапом является нагрев оснастки до 1100-1500°C в смеси хлора, хлористого водорода и четыреххлористого углерода.

К недостаткам метода следует отнести:

1. Применение метода не обеспечивает удаления с поверхности кварца, содержащие нежелательные примеси пленки боросиликатного стекла, так как они являются практически нерастворимыми в подобных травителях.
2. Высокая токсичность метода в результате применения хлорсодержащих газов, что требует применения специального дорогостоящего оборудования.

Другой известный способ очистки заключается в обработке кварцевой оснастки в концентрированной плавиковой кислоте и последующей промывки в воде [4]. Основным недостатком известного способа является то, что его применение для обработки кварцевой оснастки не обеспечивает полного удаления образовавшегося в процессе диффузии на поверхности кварца пленки боросиликатного стекла, так как последняя является труднорастворимой в подобных травителях, особенно в случаях, когда в состав боросиликатного стекла входит труднорастворимая фаза типа Si – B (например, SiB₄, SiB₆ и др.) [5].

2. Цель и задачи исследования. Данная работа посвящена разработке эффективного способа обработки кварцевых труб, используемых при диффузии бора.

Формула боросиликатного стекла (B₂O₃)_m(SiO₂)_n, где m и n могут иметь различные значения. Борный ангидрид B₂O₃ образует с двуокисью кремния SiO₂ непрерывный ряд твердых растворов в широком диапазоне концентраций и его содержание в боросиликатном стекле может изменяться от 0 до 80%. При избытке бора возможно образование труднорастворимых соединений типа Si – B, имеющих коричневый цвет [6]. Наличие фазы Si – B в составе боросиликатного стекла практически исключает растворение и последующее удаление таких пленок с помощью химических травителей [3, 4]. Очевидно, что для удаления с поверхности кварцевых труб пленок боросиликатного стекла при наличии в их составе фазы Si – B необходимо, каким – то образом, изменить состав стекла, уменьшив его вязкость. В данной работе была сделана попытка изменить вязкость боросиликатного стекла посредством его обработки водяным паром.

3. Материалы и методы исследования. Предложенный способ очистки кварцевых труб заключается в следующем. Эксперимент 1.

Кварцевую трубу 1, подлежащую очистке, подключали к парогенератору 2 (рис. 1), заправленного деионизованной водой с удельным сопротивлением ($\rho \geq 18$ МОм), и проводили обработку внутренней поверхности трубы водяным паром с целью воздействия на пленку боросиликатного стекла 3. При этом кварцевая труба находилась в диффузной печи при $T = 700^\circ\text{C}$. Длительность обработки трубы водяным паром составила 30 мин. После обработки водяным паром кварцевую трубу извлекали из диффузионной печи и помещали в ванну с концентрированной плавиковой кислотой и, вращая вокруг продольной оси, выдерживали в ней в течение 25 мин. Затем трубу промывали проточной деионизованной водой в течении 30 мин. и продували сухим азотом для удаления капель влаги. Обработанную трубу поместили в диффузную печь и отожгли при температуре диффузии ($T=1000^\circ\text{C}$) в потоке аргона в течение 2 часов с целью окончательного удаления влаги.

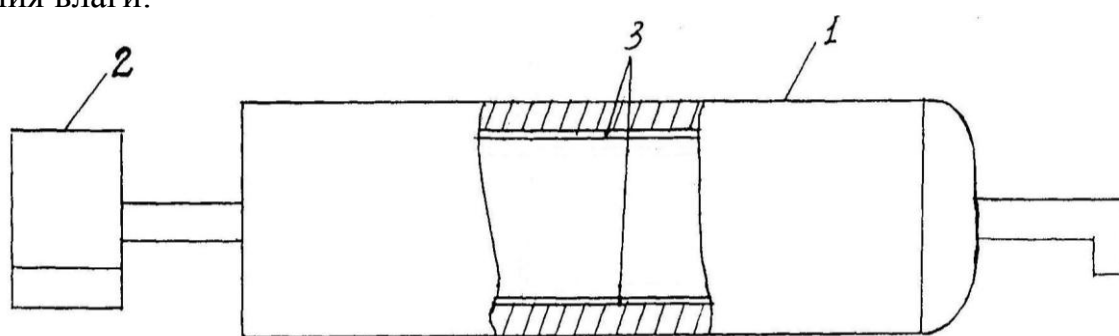


Рис. 1. Кварцевая труба, подключенная к парогенератору:

- 1-кварцевая труба;
- 2-парогенератор;
- 3-пленка боросиликатного стекла

Эксперимент 2. Очистку трубы проводили по технологии, описанной в эксперименте 1, с той разницей, что при обработке водяным паром кварцевая труба находилась при температуре $T=750^\circ\text{C}$, а длительность обработки составила 20 мин.

Эксперимент 3. Маршрут обработки кварцевой трубы соответствовал технологии, описанной в эксперименте 1. В отличие от экспериментов 1 и 2 температура кварцевой трубы при её обработке водяным паром составила 800°C , а длительность обработки трубы водяным паром – 15 мин.

4. Экспериментальные данные и их обработка. Опытным путем установлены оптимальные предельные значения температур и длительностей обработки кварцевых труб водяным паром, которые составили соответственно $700 - 800^\circ\text{C}$ и 15 – 30 минут.

Для испытания разработанного способа обработки кварцевых труб были выбраны шесть кварцевых труб, которые до этого в течение месяца использовались при проведении диффузии бора в кремниевые структуры с использованием источника диффузии бора VN [6]. Три трубы были обработаны предложенным способом согласно режимов, приведенных в

экспериментах 1, 2 и 3. Остальные три трубы обрабатывались известным способом [4]. Если сравнить технологию очистки известным и предложенным способами то, очевидно, что отличие двух способов очистки состоит только в дополнительной обработке труб водяным паром перед химической очисткой (предложенный способ).

Эффективность использования предложенного способа очистки кварцевых труб определялась следующим образом. Кремниевые пластины n – типа проводимости с удельным сопротивлением 2 Ом · см окисляли в кварцевой трубе термического окисления ($T_{ок} = 1050^{\circ}\text{C}$) до получения на их поверхности пленки двуоксида кремния SiO_2 толщиной 0,15 мкм.

Пластины с выращенной пленкой SiO_2 разделили пополам. Одну из половинок каждой пластины отожгли в одной из труб, обработанных известным способом, другую – в одной из труб, обработанных предложенным способом. Режим отжига соответствовал режиму проведения процесса диффузии бора: $T = 1000^{\circ}\text{C}$, время – 30 мин, среда – смесь кислорода и аргона (1 : 60).

Затем на отожженные половинки пластин напылили пленку алюминия, провели фотолитографию по слою алюминия. На полученных МОП-структурах Si-SiO₂-Al рассчитали среднюю величину суммарного заряда Q_{ss} и плотности поверхностных состояний N_{ss} на границе раздела Si-SiO₂ по методике, приведенной в работе [7]. Сравнение «зарядовых» характеристик отожженной пленки SiO_2 и явилось оценкой качества известного и предложенного способов очистки кварцевой оснастки. Результаты измерения «зарядовых» характеристик окисла на пластинах, отожженных в шести испытываемых кварцевых трубах, приведены в таблицах 1,2 и 3. Причем результаты, приведенные в таблицах 1,2 и 3 для пластин, отожженных в кварцевых трубах, очищенных предложенным способом, принадлежат режимам очистки труб, соответственно экспериментам 1,2 и 3.

Таблица 1

Способ очистки кварцевой оснастки	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$, Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$, см ⁻²
Известный способ очистки	4,3	3,4
Предлагаемый способ очистки	2,2	1,8

Примечание: Q_{ss} и N_{ss} - соответственно суммарный заряд окисла и плотность поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO₂.

Таблица 2

Способ очистки кварцевой оснастки	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$, Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$, см ⁻²
Известный способ очистки	3,7	2,9
Предлагаемый способ очистки	2,1	1,7

Таблица 3

Способ очистки кварцевой оснастки	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$, Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$, см ⁻²
Известный способ очистки	3,9	3,1
Предлагаемый способ очистки	1,9	1,5

Как видно из таблиц 1,2 и 3, использование предложенного способа очистки кварцевых труб позволяет существенно уменьшить величину суммарного заряда Q_{ss} и плотности поверхностных состояний N_{ss} на границе раздела Si-SiO₂, являющихся важнейшими характеристиками защитных слоев SiO₂ и определяющих качество электрических параметров полупроводниковых приборов, а также их стабильность.

5. Выводы. Существенное повышение эффективности очистки кварцевых труб при использовании разработанного способа можно объяснить следующим образом. Под воздействием водяного пара, очевидно, происходит окисление фазы Si-B, входящей в состав боросиликатного стекла, а также изменение вязкости стекла. Это значительно улучшает растворимость пленки боросиликатного стекла при последующей обработке кварцевой трубы в плавиковой кислоте. Водяной пар, глубоко проникая в поры кварца, обеспечивает его очистку от пленок боросиликатного стекла и, следовательно, от примесных загрязнений.

Литература:

1. Готра З.Ю., Лопатинський І.Є., Лукіянець Б.А. та ін. Фізичні основи електронної техніки. – Львів: «Бескид Біт», 2004. - 880с.
2. Малышева И.А. Технология производства интегральных микросхем. – М.: Радио и связь, 1991.- 344с.
3. Маслов А.А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. – М: Энергия, 1970. - 296с.
4. Мокеев О.К., Романов А.С. Химическая обработка и фотолитография в производстве полупроводниковых приборов и микросхем.- М.: Высшая школа, 1979. - 272с.
5. Голубев В.П. Образование труднорастворимых соединений при диффузии бора в кремний // Электронная техника. Сер. 2.

- Полупроводниковые приборы. – Вып. 8(80). – С.45 – 53.
6. Парфенов О.Д. Технология микросхем.- М.: Высшая школа, 1986. - 320с.
 7. Практикум по химии и технологии полупроводников / Анохин В.З., Гончаров Е.Г., Кострюкова В.П. и др./ Под. Ред. Угая Л.П.- М.: Высшая школа, 1978. - 191с.