

М.М. Воробець

## Вплив фінішної хімічної обробки поверхні кремнієвих пластин на десорбцію іонів $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 58000, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, Україна, e-mail: [m.vorobets@chnu.edu.ua](mailto:m.vorobets@chnu.edu.ua)

Досліджено ефективність різних варіантів фінішної хімічної обробки (ФХО), яку застосовують для зменшення неконтрольованого технологічного забруднення поверхні Si-пластин. Показниками якісного і кількісного оцінювання ефективності ФХО обрано величини зміни контактної різниці потенціалів (КРП), роботи виходу електронів (PBE) та поверхневого опору. Експериментально встановлено, що адсорбція іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  призводить до зменшення, а іонів  $\text{Ag}^+$  – до збільшення величини КРП. Показано, що у випадку обробки Si-пластин в амоніачно-пероксидних розчинах (АПР) ступінь десорбції іонів Феруму не перевищує 40 %, тоді як іони  $\text{Ag}^+$  десорбуються повністю. Введення в АПР калій гідроксиду, обробка в кислотно-пероксидних розчинах (КПР) або комбінована обробка в АПР+КПР збільшують ступінь десорбції іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до 100 %. Десорбція іонів  $\text{Ca}^{2+}$  відбувається з меншою ефективністю, ніж іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Ag}^+$ .

**Ключові слова:** напівпровідник, Si-пластини, фінішна хімічна обробка, контактна різниця потенціалів, адсорбція, десорбція.

Стаття постуила до редакції 10.06.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

На сьогоднішній день кремній залишається одним з найпоширеніших матеріалів у напівпровідниковій електроніці. Структури на його основі широко застосовують у вигляді фотоперетворювачів для сонячної енергетики, сенсорів різного призначення для вимірювальної техніки і біотехнічних пристроїв тощо [1].

Новітні перспективи сучасної кремнієвої електроніки пов'язують із застосуванням наноструктурованих і поруватих шарів на кремнієвих кристалах. Однак, фізико-хімічні механізми формування наноструктурованих систем за різних технологічних процесів, а відповідно, і параметри сформованих у подальшому електронних приладів, суттєво залежать від фізико-хімічного стану поверхні кристалів. Тому у технологічному циклі виробництва надзвичайно важливим є спосіб підготовки поверхні напівпровідникових матеріалів. Вирішальне значення для отримання високоякісної поверхні, максимально досконалої за геометрією і структурою та однорідною за хімічним складом належить ФХО, процесам хімічного й електрохімічного травлення [2]. Для розробки оптимальних поліруючих сумішей важливе значення відіграють кількісні оцінки якості хімічно травленої поверхні [3].

Мета роботи – експериментально дослідити

ефективність різних варіантів ФХО Si-пластин на прикладі десорбції іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  з їх поверхні.

### I. Експериментальна частина

Для досліджень використовували шліфовані Si-пластини n-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором  $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Попередню обробку проводили згідно з [4]. Адсорбція іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  відбувалася з модельних розчинів (мас. %):  $\text{AgNO}_3 - 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{FeCl}_3 - 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{CaCl}_2 - 5 \cdot 10^{-4}$  протягом 10 хв. Потім Si-пластини піддавали фінішній хімічній обробці у кислотно-пероксидних (КПР) та амоніачно-пероксидних розчинах (АПР), варіанти якої наведені у [5]. Травильні композиції готували з реактивів марки “ос. ч.” таких концентрацій (мас. %):  $\text{HCl} - 37$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} - 25$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 - 33$ ,  $\text{HNO}_3 - 76$ ,  $\text{HF} - 48$ . Всі обробки проводили за температури 298 К. Поверхневий опір вимірювали чотиризондовим методом, контактну різницю потенціалів – методом Кельвіна [6].

Для визначення ефективності способів ФХО, зокрема, в плані неконтрольованого технологічного забруднення поверхні, їх впливу на фізико-хімічний стан та електрофізичні параметри кремнію, не достатнім є тільки якісне оцінювання. Необхідні кількісні методи ідентифікації початкового і фінішного стану поверхні. Проведені досліди та

**Таблиця 1**  
Вплив адсорбції іонів металів на електрофізичні параметри поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності

| Параметри                              | Адсорбовані іони      |                       |                       |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|  | Ag <sup>+</sup>       | Fe <sup>3+</sup>      | Ca <sup>2+</sup>      |
| Величина адсорбції, ат/см <sup>2</sup> | 3,28·10 <sup>15</sup> | 9,04·10 <sup>14</sup> | 8,25·10 <sup>14</sup> |
| Поверхневий опір, Ом                   | 1250                  | 1290                  | 1300                  |
| КРП, В                                 | -0,22                 | -0,03                 | -0,03                 |
| РВЕ, еВ                                | 5,54                  | 5,35                  | 5,35                  |

зіставлення їх з результатами електрофізичних вимірювань дозволило якісно і кількісно оцінити вплив способу ФХО на стан поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності.

У всіх досліджуваних випадках експериментально встановлено, що адсорбція іонів Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> перевищує моношарове покриття поверхні ( $N > 7 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>) (табл. 1). Хімічна природа адсорбованого катіону впливає також на характер зміни електрофізичних параметрів поверхні Si. Адсорбція іонів Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> призводить до зменшення, а іонів Ag<sup>+</sup> – до збільшення КРП. Виявлені особливості впливу адсорбції іонів Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Ag<sup>+</sup> на КРП можуть бути зумовлені різним характером адсорбції. Відомо [7], що адсорбція Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> протікає за іонним механізмом. Для адсорбції Ag<sup>+</sup> характерний механізм, у результаті якого адсорбовані йони відновлюються до нейтрального стану. Адсорбовані на поверхні Si іони Fe<sup>3+</sup> є поверхневими центрами акцепторного характеру й здатні відтягувати електрони на свої вільні 4p і 4d енергетичні підрівні. Результат цього – збільшення концентрації електронів у приповерхневому шарі, що призводить до зменшення позитивного заряду поверхні і відповідно до збільшення РВЕ. Збільшення

КРП, яке спостерігається після адсорбції іонів Ag<sup>+</sup>, зумовлене реакцією їх відновлення, що зменшує поверхневу концентрацію вільних електронів, внаслідок чого збільшується позитивний поверхневий заряд і зменшується РВЕ. Викладені вище міркування підтверджуються також результатами вимірювання поверхневого опору (табл. 1). Як показали проведені дослідження, адсорбція іонів Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> збільшує поверхневий опір шліфованих Si-пластин, адсорбція іонів Ag<sup>+</sup> його зменшує.

Аналіз результатів, які відображають вплив способу хімічної обробки поверхні шліфованих Si-пластин на ступінь десорбції (*D*, %) і залишковий рівень іонних забруднень (*N*, ат/см<sup>2</sup>) (табл. 2, [8]), дозволяє говорити, що для всіх досліджуваних варіантів ФХО іони Fe<sup>3+</sup> і Ag<sup>+</sup> практично повністю десорбуються з поверхні Si. Виключенням є тільки варіант 4, після обробки яким ступінь десорбції Fe<sup>3+</sup> дорівнює 71 %.

Розглядаючи ступінь десорбції як відсоток домішки, вилученої з поверхні Si на окремих стадіях варіантів ФХО, можна констатувати, що у випадку обробки в амоніачно-пероксидних розчинах ступінь десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> не перевищує 40 %, тоді як іони Ag<sup>+</sup> за цих умов десорбуються практично повністю.

Введення в АПР калій гідроксиду, комбінована обробка в АПР+КРП чи окремо в КРП збільшує ступінь десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> до 100 %.

Експериментально встановлений факт малої десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> після обробки в АПР можна пояснити гідролізом адсорбованих іонів і впровадженням їх у гідроксидний шар поверхні Si. У випадку введення в АПР калій гідроксиду, незважаючи на збільшення рН розчину, ступінь десорбції збільшується. Ймовірно, що десорбція зростає за рахунок розчинення поверхневої плівки або (та) перебігу йонно-обмінних процесів на межі розділу напівпровідник – розчин.

Щодо іонів Ca<sup>2+</sup>, то для всіх досліджуваних

**Таблиця 2**  
Вплив способу ФХО на залишковий вміст іонів Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Ag<sup>+</sup> (*N*, ат/см<sup>2</sup>) та ступінь десорбції (*D*, %) цих іонів з поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності

| Варіант обробки | Стадії варіату | Fe <sup>3+</sup> |                               | Ca <sup>2+</sup> |                               | Ag <sup>+</sup> |                               |
|-----------------|----------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
|                 |                | <i>D</i> , %     | <i>N</i> , ат/см <sup>2</sup> | <i>D</i> , %     | <i>N</i> , ат/см <sup>2</sup> | <i>D</i> , %    | <i>N</i> , ат/см <sup>2</sup> |
| 1               | 1.1            | 34,0             | 6,0·10 <sup>14</sup>          | 48,3             | 4,3·10 <sup>14</sup>          | 87,6            | 4,0·10 <sup>14</sup>          |
|                 | 1.1+1.2        | 99,0             | 9,0·10 <sup>13</sup>          | 79,6             | 1,7·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
| 2               | 2.1            | 39,0             | 5,5·10 <sup>14</sup>          | 54,6             | 3,7·10 <sup>14</sup>          | 81,7            | 6,0·10 <sup>14</sup>          |
|                 | 2.1+2.2        | 99,0             | 4,5·10 <sup>13</sup>          | 80,5             | 1,6·10 <sup>14</sup>          | 98,6            | 4,6·10 <sup>13</sup>          |
| 3               | 3.1            | 99,3             | 6,3·10 <sup>12</sup>          | 86,7             | 1,1·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
| 4               | 4.1            | 53,5             | 4,2·10 <sup>14</sup>          | 33,0             | 5,5·10 <sup>14</sup>          | 91,3            | 2,8·10 <sup>14</sup>          |
|                 | 4.1+4.2        | 71,0             | 2,6·10 <sup>14</sup>          | 65,6             | 2,6·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
| 5               | 5.1            | 91,3             | 7,8·10 <sup>13</sup>          | 33,5             | 5,5·10 <sup>14</sup>          | 88,9            | 3,7·10 <sup>14</sup>          |
|                 | 5.1+5.2        | 100              | 1,0·10 <sup>12</sup>          | 79,4             | 1,7·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
| 6               | 6.1            | 53,5             | 4,2·10 <sup>14</sup>          | 34,8             | 5,4·10 <sup>14</sup>          | 89,5            | 3,4·10 <sup>14</sup>          |
|                 | 6.1+6.2        | 100              | 1,0·10 <sup>12</sup>          | 80,2             | 1,6·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
| 7               | 7.1            | 90,6             | 8,5·10 <sup>14</sup>          | 85,0             | 1,2·10 <sup>14</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |
|                 | 7.1+7.2        | 100              | 1,0·10 <sup>12</sup>          | 94,2             | 4,8·10 <sup>13</sup>          | 100             | 1,0·10 <sup>12</sup>          |

варіантів ФХО їх десорбція відбувається з меншою ефективністю, ніж іонів  $Fe^{3+}$  та  $Ag^+$ . Встановлений факт може бути зумовлений тим, що іони  $Ca^{2+}$  не утворюють комплексних сполук ні з одним компонентом десорбуючих сумішей. Крім того, володіючи більш від'ємним електрохімічним потенціалом, ніж Ферум (- 2,67 eВ для Кальцію, - 0,04 eВ для Феруму) адсорбовані іони  $Ca^{2+}$  здатні до більш сильної взаємодії з поверхнею напівпровідника. Можна передбачити, що й у випадку інших лужноземельних, а також лужних металів ця взаємодія буде посилюватися.

Для оцінювання ефективності десорбуючої здатності досліджуваних варіантів ФХО, можна порівнювати значення КРП Si-пластин, які піддавали адсорбційному забрудненню іонами  $Fe^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$  зі значеннями КРП пластин, для яких адсорбція цих

іонів виключена. Іншими словами, десорбуючу ефективність ( $E\phi$ ) хімічних обробок можна розрахувати за формулою:

$$E\phi = \left(1 - \frac{\phi_{\max} - \phi_{\min}}{\phi_{\max}}\right) \cdot 100\%$$

де  $\phi_{\max}$  – максимальне значення КРП, В;  $\phi_{\min}$  – мінімальне значення КРП, В.

Порівняння обчислених значень  $E\phi$  (табл. 3) і значень ступеня десорбції (табл. 2) дозволяє стверджувати, що для більшості варіантів ФХО між цими величинами існує прямий зв'язок: чим більший ступінь десорбції, тим вища ефективність обробки.

## Висновки

Досліджено ефективність фінішної хімічної обробки поверхні Si-пластин у кислотно-пероксидних (КПП) –  $HCl : H_2O_2 : H_2O$ ,  $HNO_3 : H_2O_2 : H_2O$  та амоніачно-пероксидних розчинах (АПР) –  $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$  на прикладі десорбції іонів  $Ag^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ . За знайденими значеннями ступеня десорбції встановлено, що обробка в АПР не достатньо ефективна для десорбційного очищення поверхні Si від іонів  $Fe^{3+}$  (не більше 40%) та інших іонів, схильних до гідролізу в лужному середовищі. Тому ці обробки необхідно застосовувати в комбінаціях з КПП. За оцінюванням десорбційної ефективності варіантів фінішної хімічної обробки встановлено, що кислотно-пероксидні розчини володіють більшою десорбційною здатністю порівняно з амоніачно-пероксидними розчинами щодо адсорбованих іонів  $Ag^+$ ,  $Fe^{3+}$  і  $Ca^{2+}$ .

**Воробець М.М.** - кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії

**Таблиця 3**

Значення десорбуючої ефективності варіантів фінішної хімічної обробки шліфованих Si-пластин n-типу провідності

| Варіант обробки | Стадії варіанту | $E\phi$ , % |           |        |
|-----------------|-----------------|-------------|-----------|--------|
|                 |                 | $Fe^{3+}$   | $Ca^{2+}$ | $Ag^+$ |
| 1               | 1.1             | 4           | 53        | 62     |
|                 | 1.1+1.2         | 71          | 64        | 72     |
| 2               | 2.1             | 92          | 54        | 59     |
|                 | 2.1+2.2         | 90          | 71        | 76     |
| 3               | 3.1             | 78          | 58        | 58     |
| 4               | 4.1             | 77          | 59        | 26     |
|                 | 4.1+4.2         | 42          | 48        | 11     |
| 5               | 5.1             | 48          | 33        | 94     |
|                 | 5.1+5.2         | 88          | 70        | 72     |
| 6               | 6.1             | 81          | 27        | 80     |
|                 | 6.1+6.2         | 75          | 88        | 66     |
| 7               | 7.1             | 42          | 36        | 15     |
|                 | 7.1+7.2         | 68          | 45        | 22     |

- [1] M. Gol'cova, *Jelektronika* 5(00119), 124 (2012).
- [2] M.M. Vorobec', V.T. Bilogolovka, A.G. Voloshhuk, Ja.Ju. Tevtul', II Ukraïns'ka naukova konferencija z fiziki napivprovodnikiv (Chernivci–Vizhnicja, Ukraïna, 2004), c. 350.
- [3] P.S. Chuhnenko, V.G. Ivanic'ka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, I.B. Stratijchuk, *Physics and chemistry of solid state* 13(1), 171 (2012).
- [4] M.M. Vorobec', A.G. Voloshhuk, Ja.Ju. Tevtul', *Naukovij visnik Chernivec'kogo universitetu: Zb. naukovih prac': Himija* (307), 75 (2006).
- [5] M.M. Vorobec', G.I. Vorobec', A.G. Voloshhuk, Ja.Ju. Tevtul', *Naukovij visnik Chernivec'kogo universitetu: Zb. naukovih prac': Himija* 453, 69 (2009).
- [6] A.G. Voloshhuk, V.T. Bilogolovka, *Metodi ta priladi kontrolju jakosti* 8, 44 (2002).
- [7] O.A. Kolmakov, *Jelektronnaja tehnika, Ser.7. Tehnologija, organizacija proizvodstva i oborudovanie* 5, 38 (1974).
- [8] M.M. Vorobec', V.T. Bilogolovka, A.G. Voloshhuk, *Materiali II Mizhnarodnoï naukovo-praktichnoï konferencii "Dinamika naukovih doslidzhen' 2003"*, (Nauka i osvita, Dnipropetrovs'k, 2003), s. 32.

## **Effect of Finishing Chemical Treatment of Si-Wafers Surface on the Desorption of $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ Ions**

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [m.vorobets@chnu.edu.ua](mailto:m.vorobets@chnu.edu.ua)*

The effectiveness of different methods of finishing chemical treatment, which are used to reduce uncontrolled technological **impurity**, of surface Si-wafers is investigated by the method of radioactive indicators. Criterion of qualitative and quantitative evaluation of the effectiveness of finishing chemical treatment chosen as value change of contact potential difference, work function of electron and surface resistance. Experimentally, the adsorption of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions decreases and  $\text{Ag}^+$  ions – to increase the value of the contact potential difference. It is shown, that in the case of Si-wafer processing in ammoniac-peroxide solutions the degree of desorption of ions iron does not exceed 40 %, while the ions  $\text{Ag}^+$  the degree of desorption 100 %. Introduction to **ammoniac**-peroxide solutions potassium hydroxide, treatment of acid-peroxide solution or combination treatment in **ammoniac**-peroxide solutions and acid-peroxide solution increase the degree of desorption of ions  $\text{Fe}^{3+}$  to 100 %. Desorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions to study options of finishing chemical treatment occurs with less efficiency than ions  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ag}^+$ .

**Keywords:** semiconductor, Si-wafer, finishing chemical treatment, the contact potential difference, adsorption, desorption.