



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники

Учебная программа дисциплины

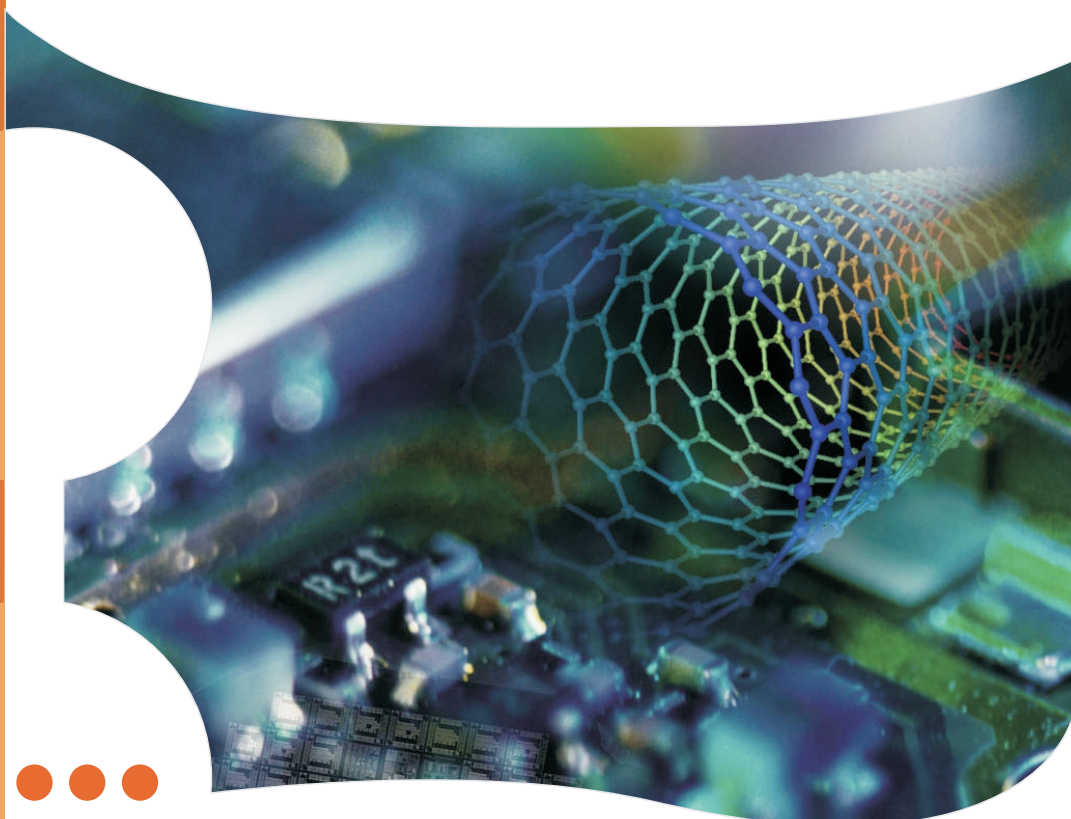
Курс лекций

Лабораторный практикум

● **Пособие по курсовой работе**

Методические указания по самостоятельной работе

Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск
ИПК СФУ
2009

УДК 621.38(075)
ББК 32.85я73
Ю20

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;

Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Ю20 Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники [Электронный ресурс]: пособие по курсовой работе / сост.: В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Электрон. дан. (5 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : УМКД № 1524/1092–2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *DVD* ; операционная система *Microsoft Windows XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1686-0 (комплекса)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320902505 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники», включающего учебную программу дисциплины, курс лекций, лабораторный практикум, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники. Банк тестовых заданий», наглядное пособие «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники. Презентационные материалы».

В данном пособии по курсовой работе изложены структура курсовой работы, требования по ее оформлению, задания, семестровый график, методики выполнения курсовой работы, приведен библиографический список.

Предназначено для студентов подготовки магистров 210100.68 «Электроника и нанoeлектроника», укрупненной группы «Электронная техника, радиотехника и связь».

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Л. И. Вейсова

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 30.11.2009

Объем 5 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	6
1. СТРУКТУРА КУРСОВОЙ РАБОТЫ И ТРЕБОВАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ	8
2. ЗАДАНИЕ НА КУРСОВУЮ РАБОТУ.....	12
3. СЕМЕСТРОВЫЙ ГРАФИК ВЫПОЛНЕНИЯ КУРСОВОЙ РАБОТЫ	14
4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ.....	16
4.1. Параметры полупроводниковых подложек и требования к ним.....	16
4.2. Классификация абразивных материалов и их основные параметры	20
4.3. Зернистость порошков абразивных материалов и их обозначение	23
4.4. Общая характеристика абразивов.....	27
4.5. Ультрадисперсные алмазные порошки и их свойства	33
4.6. Взаимодействие единичного алмазного зерна с обрабатываемой поверхностью.....	39
4.7. Шлифование полупроводниковых подложек.....	43
4.7.1. Классификация методов шлифования	43
4.7.2. Шлифование свободным абразивом.....	44
4.7.3. Оборудование и технологические приемы при шлифовании свободным абразивом	48
4.7.4. Приготовление суспензий для шлифования	50
4.7.5 Шлифование свободным абразивом, уплотненным инерционными силами.....	53
4.8. Полирование полупроводниковых пластин	54
4.8.1. Особенности полирования.....	54
4.8.2. Способы и механизмы полирования.....	57
4.8.3. Механическое полирование	57
4.8.4. Основы химического травления полупроводников	61
4.8.5. Химико-механическое полирование.....	65
4.8.6. Бесконтактное полирование	66

4.8.7. Механохимическое (трибомеханическое) полирование.....	68
4.8.9. Оборудование для полирования	72
4.9. Основные направления формирования полировальных составов с заданными свойствами	74
4.9.1. Дисперсные системы	74
4.9.2. Свойства твердой фазы (порошков) и ее подготовка	76
4.9.3. Назначение жидкости в процессе полирования	88
4.10. Полирующие составы для суперфинишной обработки полупроводников	92
4.11. Основные рекомендации по разработке технологической схемы обработки поверхности подложки	96
5. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ КУРСОВОЙ РАБОТЫ	98
5.1. Определение материала подложки	98
5.1.1. Краткие теоретические сведения	98
5.1.2. Методика выполнения качественного фазового анализа	100
5.1.3. Порядок выполнения качественного фазового анализа материала подложки	101
5.2. Определение кристаллографической ориентации поверхности подложки и ее кристаллической структуры	102
5.2.1. Краткие теоретические сведения	102
5.2.2. Порядок выполнения исследований	103
5.3. Определение плотности дислокаций.....	103
5.3.1. Краткие теоретические сведения	103
5.3.2. Порядок определения плотности дислокаций металлографическим методом	104
5.3.3. Указания о порядке исследований	105
5.4. Определение удельного сопротивления подложки.....	106
5.4.1. Теоретические сведения.....	106
5.4.2. Методика измерений.....	108
5.5. Определение типа электропроводности и концентрации основных носителей.....	109
5.5.1. Фотопотенциал полупроводникового электрода	109
5.5.2. Исследование электролитов для формирования контакта «полупроводник – электролит»	111
5.5.3. Установка для измерения	112
5.5.4. Порядок выполнения работы.....	114
5.6. Расчет подвижности основных носителей.....	117
5.7. Определение диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей.....	118

5.7.1. Теоретические сведения.....	118
5.7.2. Методика измерений.....	121
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	123
Основная литература.....	123
Дополнительная литература	123

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Одной из главных задач изучения дисциплины «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники» является **овладение** методами экспериментального исследования. Поэтому курсовая работа посвящена комплексной аттестации полупроводниковых подложек.

Подложка – неотъемлемый элемент микро- и нанoeлектроники. От ее качества во многом будут зависеть надежность, долговечность и рабочие характеристики изготовленных на ее основе приборов и структур. Современный технолог должен иметь представление о технологии изготовления, основных параметрах подложек и владеть широко распространенными методами их оценки.

Основные методы исследования полупроводников в той или иной мере были изучены студентами направления профессиональной подготовки 210100 «Электроника и нанoeлектроника» ранее. Изучение части методов исследования подложек микро- и нанoeлектроники предусмотрено программой дисциплины «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники» в рамках лабораторных работ [1, 3]. В данной курсовой работе полученные знания должны быть востребованы комплексно.

Целью курсовой работы является выработка творческих и исследовательских навыков.

- **В задачи** курсовой работы входит:
- самостоятельный анализ существующих технологий и принятие на его основе конкретных решений;
- подготовка к выполнению и оформлению выпускной квалификационной работы, представляемой в виде магистерской диссертации;
- приобретение навыков публичной защиты своих решений;
- выработка умений оформления научно-исследовательских работ по нормативным документам;
- выработка умений самостоятельного поиска необходимых сведений в литературных источниках.

Трудоемкость курсовой работы по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники» согласно [1] составляет 1 з. е., т. е. 36 часов. Курсовая работа состоит из двух частей: теоретической и экспериментальной, и содержит не менее 30 листов формата А4 расчетно-пояснительной записки.

Курсовая работа выполняется самостоятельно согласно графику учебного процесса [1] в течение 14 недель. Выдача темы на курсовую работу производится ведущим преподавателем по дисциплине на 2-й неделе обуче-

ния. Сдача курсовой работы проводится на 15-й неделе. За неделю до защиты, т. е. на 14-й неделе, осуществляется проверка курсовой работы преподавателем и допуск к публичной защите.

Роль курсовой работы в качестве подготовки специалистов сводится в основном к выработке умений. Полученные при изучении теоретического курса знания, приобретенные в ходе выполнения лабораторных работ навыки закрепляются при выполнении курсовой работы и формируют умения. Поэтому курсовая работа занимает одно из важнейших мест в качестве подготовки специалистов в области электроники и нанoeлектроники.

Реализуемые в курсовой работе компетенции направлены на выработку именно умений. Выполнение курсовой работы помогает студентам научиться:

- уметь использовать современные информационные и компьютерные технологии, средства коммуникаций, способствующие повышению эффективности научной и образовательной сфер деятельности (ИК-1);
- анализировать, критически осмысливать и систематизировать передовой отечественный и зарубежный научный опыт в профессиональной сфере деятельности (ОНК-2);
- умению к постоянному самообучению и самосовершенствованию в профессиональной и социально-общественных сферах деятельности (СЛК-1);
- разрабатывать технические задания, эскизные и технические проекты на изготовление приборов, схем и устройств электроники и нанoeлектроники различного функционального назначения на основе базовых конструкций и базовых технологических процессов (ПТД-1);
- владеть методами контроля соответствия эксплуатационных характеристик объекта производства требованиям технического задания, готовность применять современные системы управления качеством выпускаемой продукции (ПТД-2);
- формулировать цели и задачи научных исследований в соответствии с тенденциями и перспективами развития электроники и нанoeлектроники, а также смежных областей науки и техники, обоснованно выбирать теоретические и экспериментальные методы и средства решения сформулированных задач (НИД-1);
- владеть принципами планирования и автоматизации эксперимента на основе информационно-измерительных комплексов как средства повышения точности и снижения затрат на его проведение, навыками измерений в реальном времени (НИД-3).

1. СТРУКТУРА КУРСОВОЙ РАБОТЫ И ТРЕБОВАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ

Тематика курсовой работы связана с аттестацией полупроводниковой твердотельной среды, выполненной в виде подложек.

Курсовая работа состоит из двух частей: теоретической и экспериментальной.

В теоретической части курсовой работы следует ознакомиться и проанализировать существующие технологии обработки поверхностей подложек электроники и нанoeлектроники. Разработать и описать одну из возможных типовых технологических схем обработки поверхности полупроводниковой подложки, выполненной из заданного материала. Рекомендуется следующий план изложения теоретического материала:

1. Характеристика общей схемы технологического процесса обработки полупроводниковой подложки.
2. Описание типового процесса шлифования подложек.
3. Типовой процесс полирования поверхности полупроводников.
4. Перспективы в обработке полупроводниковых подложек.

При описании типовых процессов шлифования и полирования нужно рассмотреть следующие вопросы:

- цели и особенности каждого этапа процесса обработки;
- используемые абразивы;
- типы полировальников;
- способы крепления подложек к планшайбам (шлифовальным и полировальным головкам);
- способы приготовления суспензий или паст;
- требования к технологическим режимам,
- выходные параметры подложек после каждой стадии обработки.

Экспериментальная часть курсовой работы должна быть посвящена аттестации подложек по физико-химическим параметрам. В этой части курсовой работы требуется экспериментально определить:

- фазовый состав материала подложки;
- кристаллографическую ориентацию поверхности подложки;
- кристаллическую структуру материала;
- плотность дислокаций;
- удельное сопротивление;
- тип электропроводности;
- подвижность основных носителей;
- диффузионную длину и время жизни неосновных носителей.

В данной курсовой работе не предполагается выполнение графической части. Пояснительная записка оформляется в соответствии с [7] (СТО 4.2-07–2008).

Пример оформления титульного листа приведен на [рис. 1.1](#). Титульный лист заполняют с соблюдением следующих размеров полей: справа – не менее 10 мм; сверху, снизу и слева – не менее 20 мм.

Первым листом пояснительной записки является лист задания, пример оформления которого дан на [рис. 1.2](#). Далее приводят содержание, которое оформляется согласно [7, подраздел 6.6] (СТО 4.2-07–2008). После содержания располагают основную часть пояснительной записки, включающую два раздела. В одном излагают теоретический материал по теме курсовой работы, в другом приводят описание эксперимента.

Заголовки разделов начинают с абзацного отступа, печатают с прописной буквы, без точки в конце, не подчеркивая. Если заголовок состоит из двух предложений, их отделяют точкой. Разделы нумеруют арабскими цифрами, номер проставляют перед заголовком раздела. Текст разделов, при необходимости, разбивают на подразделы, пункты и подпункты, которые нумеруют в пределах каждого раздела.

Пример

1, 2, 3 и т. д. – нумерация разделов;
1.1; 1.2; 1.3 и т. д. – нумерация подразделов первого раздела;
1.1.1; 1.1.2; и т. д. – нумерация пунктов в первом подразделе первого раздела.

Заголовки разделов и подразделов отделяют от текста интервалом в одну строку.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»		
_____ Институт		
_____ Кафедра		
КУРСОВАЯ РАБОТА		
_____ (Тема работы)		
Пояснительная записка		
Преподаватель	_____ подпись, дата	_____ инициалы, фамилия
Студент _____ код (номер) группы	_____ подпись, дата	_____ инициалы, фамилия
Красноярск 20__		

Рис. 1.1. Пример оформления титульного листа пояснительной записки курсовой работы

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт

Кафедра

**ЗАДАНИЕ
на курсовую работу**

1. Тема курсовой работы _____

2. Дата выдачи задания _____

3. Срок сдачи студентом законченной работы _____

5. Исходные данные к курсовой работе:

6. Перечень вопросов, рассматриваемых в курсовой работе

Преподаватель _____

подпись, дата

инициалы, фамилия

Студент _____

код (номер) группы

подпись, дата

инициалы, фамилия

Рис. 1.2. Пример оформления листа задания на выполнение курсовой работы
Каждый раздел текстового документа рекомендуется начинать с нового листа
(страницы).

Текст пояснительной записки выполняют с использованием компьютера на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210×297) мм шрифтом Times New Roman размером 14. Межстрочный интервал принимают одинарным либо полуторным. Абзацный отступ – 1,25 см.

В текстовом документе допускается отдельные слова, формулы, условные знаки, иллюстрации выполнять от руки, используя чертежный шрифт (черной пастой или тушью). В тексте не следует применять сокращения слов, кроме установленных правилами русской орфографии.

Пояснительную записку в курсовой работе допускается выполнять без рамки и основной надписи с соблюдением следующих размеров полей: левое – 30 мм, верхнее и нижнее – 20 мм, правое – 10 мм.

Иллюстрации, таблицы, графики библиографический список нужно оформлять согласно стандарту СФУ СТО 4.2-07–2008 [[7, раздел 7](#)].

2. ЗАДАНИЕ НА КУРСОВУЮ РАБОТУ

Тематика курсовой работы связана с аттестацией полупроводниковой твердотельной среды, выполненной в виде подложки.

У преподавателя имеется набор полированных с одной или двух сторон подложек из кремния, германия или арсенида галлия. Выбор данных материалов обусловлен широким их использованием в электронике и нанoeлектронике. Материал подложек находится в монокристаллическом состоянии различной кристаллографической ориентации. Подбирают подложки, имеющие материалы с различными уровнем легирования, типом и составом легирующей примеси, т. е. подложки имеют неодинаковые как структурные, так и электрические характеристики.

В настоящее время для исследований подобраны следующие подложки.

Материал подложки – кремний.

Подложки изготовлены из монокристаллических пластин *n*- и *p*-типа электропроводности.

Легирующими примесями являются фосфор, бор.

Удельная электропроводность материала подложек варьируется от 0,1 до 50 Ом·см.

Кристаллографическая ориентация подложек (100) и (111).

Материал подложки – арсенид галлия.

Подложки изготовлены из монокристаллических пластин *n*- и *p*-типа электропроводности.

Легирующими примесями являются цинк и теллур.

Концентрация основных носителей заряда варьируется от $2 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Кристаллографическая ориентация подложек (100) и (111).

Материал подложки – германий.

Подложки изготовлены из монокристаллических пластин *n*- и *p*-типа электропроводности.

Легирующими примесями являются цинк и теллур.

Удельная электропроводность материала подложек 0,1 до 10 Ом·см.

Кристаллографическая ориентация подложек (100).

Преподаватель вправе предоставить подложки с иными характеристиками.

Студент получает у преподавателя часть полупроводниковой подложки, размеры которой достаточны для всех видов исследований. Студенту сообщается название материала подложки (кремний, германий или арсенид галлия). Структурные и электрические характеристики подложки студент должен определить сам. Они известны только преподавателю.

Выполняются две части работы, которые оформляются в виде разделов пояснительной записки:

1. Разработка и описание технологической схемы обработки полупроводниковых подложек нанoeлектроники.

2. Определение основных параметров подложки, выполненной из ____ (вписать заданный материал).

Объем теоретической части курсовой работы (первый раздел) должен быть не менее 15 страниц. Объем экспериментальной части (второй раздел) должен быть не менее 15–20 страниц.

Структура каждой части работы изложена в главе 1 данного учебного пособия.

Защита курсовой работы проводится публично по дополнительному графику вне часов аудиторных занятий. На защиту требуется:

оформленная по указанным выше требованиям пояснительная записка, проверенная и подписанная преподавателем;

презентационные материалы, выполненные в Microsoft Office Power Point.

Время доклада на защите курсовой работы не должно превышать 10–15 минут.

3. СЕМЕСТРОВЫЙ ГРАФИК ВЫПОЛНЕНИЯ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Курсовая работа выполняется студентом самостоятельно [3]. Рекомендуются следующие этапы и сроки выполнения курсовой работы, которые заносятся студентом в бланк календарного графика. График подписывается студентом и утверждается преподавателем. Форма бланка календарного графика приведена на [рис. 3.1](#). Студент вправе поменять местами этапы 1–6, изменить их сроки. Последовательность и сроки этапов 7, 8, 9 обязательны.

Этап 1. Анализ технологии получения подложек. Разработка технологической схемы обработки поверхности подложки. Оформление первого раздела курсовой работы.

Этап выполняется на 3, 4, 5-й неделях.

Этап 2. Определение фазового состава материала подложки. Подтверждение полученным результатом того, что подложка выполнена из заданного материала.

Этап выполняется на 6-й неделе.

Этап 3. Исследование кристаллографической ориентации поверхности подложки и ее кристаллической структуры. Определение плотности дислокаций.

Этап выполняется на 7-й неделе.

Этап 4. Измерение удельной электропроводности материала подложки.

Этап выполняется на 8-й неделе.

Этап 5. Определение типа электропроводности и концентрации основных носителей. Расчет подвижности основных носителей.

Этап выполняется на 9-й неделе.

КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК		
выполнения этапов курсовой работы		
Наименование и содержание этапа	Срок выполнения	Примечание

Преподаватель	_____ подпись, дата	_____ инициалы, фамилия
Студент	_____ подпись, дата	_____ инициалы, фамилия

Рис. 3.1. Форма календарного графика выполнения курсовой работы

Этап 6. Определение диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей.

Этап выполняется на 10-й неделе.

Этап 7. Оформление курсовой работы. Выполняется на 11, 12, 13-й неделях

Этап 8. Проверка курсовой работы. Проверка осуществляется в часы аудиторных занятий, отведенных на 14-й неделе.

Этап 9. Публичная защита курсовой работы. Защита назначается по особому графику вне часов аудиторных занятий.

4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ

4.1. Параметры полупроводниковых подложек и требования к ним

Развитие полупроводниковой техники и элементной базы микросхем требует постоянного совершенствования технологии подготовки подложки. Требования к параметрам полупроводниковых подложек для изготовления микросхем и приборов постоянно возрастают, что стимулирует поиск новых методов и материалов для их обработки. Важнейшими параметрами являются диаметр и толщина, которые в значительной степени взаимосвязаны. Увеличивая диаметр подложки, можно снизить себестоимость одновременно изготавливаемых изделий. Однако при увеличении диаметра должна возрастать и толщина подложки для сохранения ее механической прочности и термомеханической стойкости. Номинальные величины толщины кремниевых подложек при различных выпускаемых промышленностью диаметрах представлены в [табл. 4.1](#).

К параметрам подложек относят и такие характеристики отклонений их поверхности, как отклонения формы (неплоскостность, прогиб, клиновидность), отклонения расположения (непараллельность) и шероховатость.

В процессе обработки на поверхности полупроводников могут образовываться дефекты: риски, царапины, выколки, ямки травления, точки и т. д., а также отличный по свойствам от свойств объема кристалла приповерхностный нарушенный слой.

Таблица 4.1

Размеры подложек кремния

Диаметр, мм	60	76	100	150	200
Номинальная толщина, мкм	350	380 420 450 500	460 500 525 580 600	625	900

Требования к подложкам по этим параметрам зависят от функционального назначения изделий и стадии обработки: например, для изделий оптики нарушенный слой и механические приповерхностные напряжения не рас-

смаатриваются, если они не изменяют характеристик оптических потоков и лучей, а размеры царапин, точек, выколов регламентируются классами чистоты поверхности оптических изделий.

Для изделий микроэлектроники в некоторых случаях оговаривают суммарную длину и количество рисок на пластине, остальные же описанные дефекты не рассматривают, но зато тщательно следят за физико-химической чистотой поверхности полупроводниковых подложек, характеризуя ее механическими (пыль и т. д.) и химическими (адсорбированными) примесями.

Наиболее широко распространенные требования к параметрам подложек кремния приведены в [табл. 4.2](#). Указанные в [табл. 4.2](#) численные значения параметров определяют финишными операциями обработки пластин, однако контролируют практически все параметры после предварительных операций.

Таблица 4.2

Параметры подложек, выполненных из кремния

Параметры пластин	Допустимое значение параметров				
Диаметр, мм	60	76	100	125	150
Допуск на диаметр, мм			$\pm 0,5$		
Толщина, мкм	350	380	525	625	675
Допуск на толщину, мкм			± 25		
Длина базового среза, мм	18	22	32,5	42,5	50
Допуск на длину базового среза, мм	± 3		$\pm 2,5$		± 3
Длина допуска среза, мм	10	11	18	17,5	20
Неплоскостность, мкм		7		5	
Непараллельность сторон, мкм	8	10	13	15	18
Прогиб, мкм					
Количество рисок, шт.	3				
Суммарная длина рисок, мм	15	19	25	31	38
Кол-во частиц загрязнения на пластине, шт.	10				
Отклонение от ориентации, град.	± 1				
Шероховатость рабочей поверхности	$R_z < 0,05$ мкм				
Шероховатость нерабочей поверхности	$R_a < 0,1$ мкм				
Дефектность поверхностного слоя	Полное отсутствие нарушенного слоя и механических упругих напряжений. Плотность дислокаций не выше объемной.				
Адсорбированные примеси: атомы (атом/см ²) ионы (ион/см ²) молекулы (монослой)	Меньше 10^{12-14} Меньше 10^{12-14} Меньше одного монослоя				

Экспресс-метод определения величин, характеризующих геометрическое совершенство формы пластин, состоит в измерении их толщины в шести точках, пять из которых расположены на линиях, параллельных и перпендикулярных базовому срезу (срез, которым слиток полупроводникового материала приклеивается к держателю при его разрезании), а шестая точка расположена в центре обратной стороны пластины, т. е. под точкой 2 ([рис. 4.1, а](#)).

Стрела прогиба определяется как разность величин, полученных измерением толщины в точках 2 и 6 (рис. 4.1, б).

Клиновидность (рис. 4.1, в) условно вычисляется как абсолютное значение тангенса угла схождения двух плоскостей пластин, т. е. по отношению разности измерений тангенса угла в точках 1 и 3 или в точках 4 и 5 к диаметру пластин.

Неплоскостность определяется по наибольшему расстоянию от точек реального профиля (или реальной поверхности) до прилегающей прямой или плоскости (рис. 4.1, г).

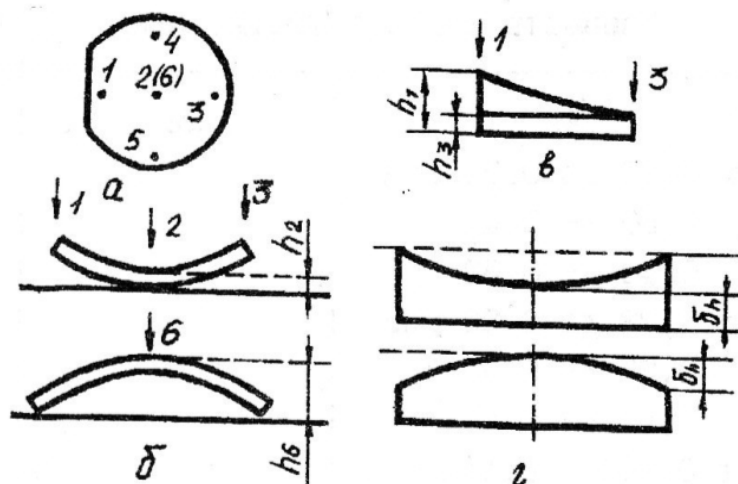


Рис. 4.1. Расположение контрольных точек измерения толщины (а) и схематическое изображение геометрических дефектов формы пластин (б–г)

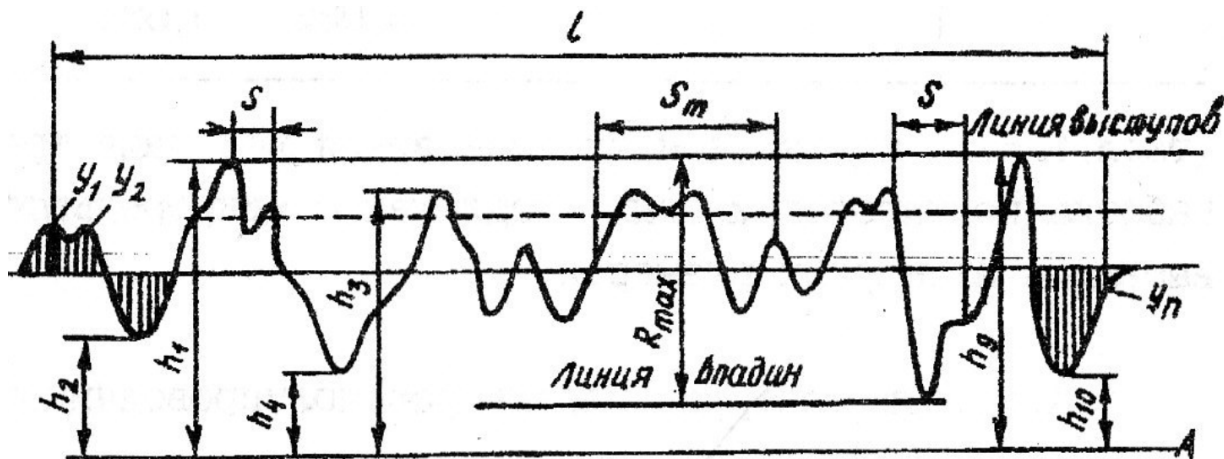


Рис. 4.2. Параметры при измерении шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности оценивается тремя возможными параметрами: R_a , R_z и R_{max} . Параметр R_a характеризуется средним арифметическим отклонением, т. е. средним значением расстояний $y_1, y_2, y_3 \dots y_n$ от точек измеренного профиля до его средней линии (рис. 4.2), причем эти расстояния суммируют без учета алгебраического знака. Математически параметр R_a

определяется формулой

$$R_a = 1/l \int_0^l |y(x)| dx, \quad (4.1)$$

где x, y – абсцисса и ордината профиля, отсчитываемая по базовой линии; l – базовая длина, в пределах которой производится интегрирование.

Параметр R_z показывает высоту микронеровностей рельефа по десяти точкам:

$$R_z = 1/5 \left(\sum_{i=1}^5 h_{\max i} + \sum_{i=1}^5 h_{\min i} \right), \quad (4.2)$$

где $h_{\max i}$ – высота i -го наибольшего выступа рельефа; $h_{\min i}$ – глубина i -й наибольшей впадины рельефа.

Параметр R_{\max} характеризует наибольшую высоту неровностей профиля на базовой длине L .

По ГОСТ 2789-73 установлено 14 классов шероховатости (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Классы шероховатости поверхности

Класс		Параметр шероховатости, мкм		l
		R_a	R_z	
8	a	От 0,63 до 0,5 вкл.	—	0,8
	б	0,5–0,4	—	
	в	0,4–0,32	—	
9	a	От 0,32 до 0,25 вкл.	—	0,25
	б	0,25–0,2	—	
	в	0,2–0,16	—	
10	a	От 0,16–0,125 вкл.	—	0,25
	б	0,125–0,1	—	
	в	0,1–0,08	—	
11	a	От 0,08–0,063 вкл.	—	0,25
	б	0,063–0,05	—	
	в	0,05–0,04	—	
12	a	От 0,04–0,032 вкл.	—	0,25
	б	0,032–0,025	—	
	в	0,025–0,02	—	
13	a	—	От 0,1–0,08 вкл.	0,08
	б	—	0,08–0,063	
	в	—	0,063–0,05	
14	a	—	От 0,05–0,04 вкл.	0,08
	б	—	0,04–0,032	
	в	—	0,032–0,025	

Однако в настоящее время все чаще требуется обработка полупроводниковых подложек с микрорельефом, не превышающим атомарных размеров, поэтому постоянно происходит поиск новых методов обработки и материалов для их осуществления.

4.2. Классификация абразивных материалов и их основные параметры

Слово «абразив» латинского происхождения, в переводе на русский язык означает «скоблить». Это понятие и определяет характер обработки, выполняемой абразивными материалами. Под абразивными материалами понимают порошки, зерна которых обладают определенными свойствами: твердостью, абразивной способностью, механической и химической стойкостью. При этом существуют природные (алмаз, корунд, наждак, гранат, кремнь, кварцевый песок и др.) и синтетические (алмаз, карбид бора, карбид кремния, электрокорунд, эльбор и др.) абразивные материалы.

На использовании различия в твердости полупроводников и абразивов построены все процессы механической обработки. Под твердостью понимают способность абразивного материала сопротивляться вдавливанию в него другого материала, не получающего остаточных деформаций. Твердость обычно определяют нанесением риски (царапины) одним материалом на другой. Более твердый материал оставляет на более мягком материале царапину определенной глубины. По этому принципу построена минералогическая десятибалльная шкала Мооса, состоящая из десяти природных минералов. Согласно этой шкале минералы характеризуются в порядке возрастания твердости: тальк – 1, гипс – 2, кальцит – 3, флюорит – 4, апатит – 5, ортоглаз – 5, кварц – 7, топаз – 8, корунд – 9, алмаз – 10. Исследования в области кристаллохимии абразивных материалов показали, что десятибалльная шкала Мооса отличается значительной неравномерностью, особенно в промежутке значений от 9 до 10, поэтому была предложена более соответствующая кристаллохимическим данным и электронному строению вещества 15-балльная шкала твердости, эталоны которой в сочетании с эталонами шкалы Мооса приведены в [табл. 4.4](#).

Твердость абразивных материалов наиболее часто измеряется с помощью микротвердомеров, ее и называют микротвердостью. Микротвердость определяется глубиной вдавливания в исследуемый материал при известной нагрузке алмазной иглы заданного размера. Между твердостью по 10-балльной шкале H_{15} и микротвердостью H существует зависимость, которая выражается формулой А. А. Хрущева:

$$H_{15} = 0,67 \cdot \sqrt[3]{H_{\mu}}, \quad (4.3)$$

где H_{μ} – микротвердость, ГПа.

Микротвердость эталонов 10- и 15-балльных шкал приведена в [табл. 4.4](#).

Для удобства интерполяции, а также перехода от одной шкалы к другой на [рис. 4.3](#) твердость по минералогической шкале (10- и 15-балльной) сопоставлена с микротвердостью соответствующих эталонов.

Абразивная способность показывает возможность с помощью одного материала обрабатывать другой или группу различных материалов. Абразивную способность определяют количеством удаленного с поверхности обрабатываемого материала в единицу времени. Если принять абразивную способность алмаза за единицу, то для других материалов она распределится следующим образом: карбида бора – 0,6; карбида кремния – 0,5; монокорунда – 0,25; электрокорунда – 0,15.

Таблица 4.4.

Эталоны твердости шкалы Мооса
(10- и 15-балльной минералогической шкалы твердости)

Название материала эталона	Химическая формула	Микротвердость H_μ , ГПа	Твердость H по минералогической шкале, балл	
			10-балльная	15-балльная
Алмаз	C	100,6	10	15
Алмаз-карбонадо	C	–	–	14
Нитрид бора	β -BN	70,0–80,0	–	13
Карбид бора	$B_4C(B_{12}C_{13})$	50,0–58,0	–	12
Бор	B	34,0–36,0	–	11
Карбид титана	TiC	30,0–34,0	–	10
Корунд	α - Al_2O_3	20,0–22,0	9	9
Топаз	$Al_2[SiO_2] \cdot (F, OH)_2$	14,0–13,0	8	8
Кварц	α -SiO	10,0–12,5	7	7
Магнетит	FeFe ₂ O ₂	–	–	6
Ортоглаз	K[AlSi ₃ O ₈]	7,14–8,50	6	–
Шилит	Ca[WO ₄]	5,5–7,0	–	5
Апатит	Ca ₅ [PO ₄] ₃ (Cl, FOH)	5,4–6,9	5	–
Флюорит	CaF ₂	1,64–2,60	4	4
Галенит	PbS	1,10–1,50	–	3
Кальцит	Ca[CO ₃]	1,05–1,70	3	–
Галит	NaCl	0,36–0,90	–	2
Гипс	Ca[SO ₄] ₂ H ₂ O	0,35–0,80	2	–
Тальк	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]	0,024–0,11	1	1

Под механической стойкостью понимают способность абразивного материала выдерживать механические нагрузки и не разрушаться при механической обработке полупроводников. Она может характеризоваться пределом прочности при сжатии, который определяют, раздавливая зерно абразива и фиксируя нагрузку в момент его разрушения. Предел прочности абразивных материалов при повышении температуры снижается. Механическую стойкость может характеризовать хрупкость материала, которую определяют воздействием на него сосредоточенной ударной нагрузкой.

Механические свойства абразивных материалов характеризуют модуль упругости.

Химическая стойкость – способность абразивных материалов не изменять своих механических свойств в растворах щелочей, кислот, а также в воде и органических жидкостях.

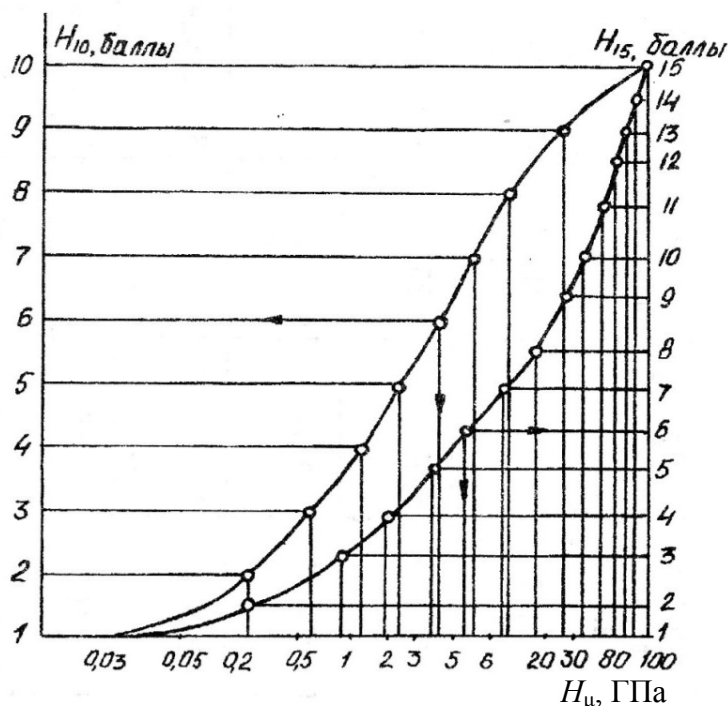


Рис. 4.3. Сопоставление 10- и 15-балльной шкал Мооса с микротвердостью

По твердости абразивы подразделяются на материалы пониженной твердости (крокус, окись хрома, двуокись кремния и др.), обычной твердости (карбид кремния, электрокорунд, карбид бора и др.), сверхтвердые (алмазы, кубический нитрид бора и др.). Физико-механические свойства абразивных материалов представлены в [табл. 4.5](#).

Таблица 4.5

Физико-механические свойства основных абразивных материалов

Абразивный материал	Химическая формула	Твердость по Моосу	Микротвердость, МПа	Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^3$	Температура плавления, К	Кристаллическая решетка	Модуль упругости, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8
Кварц	SiO_2	7,0	98–107	2,59	1883	Гексагональная	10300
Корунд	Al_2O_3	9,0	186–216	3,95–4,10	2323	Тригональная	52000
Наждак	Нет сведений	9,0	186–216	4,10	Нет сведений	—	Нет сведений
Гранат	—	6,5–7,5	127–162	3,51–4,18	—	Нет сведений	—
Кремень	SiO_2 (до 95 %)	7,0	98–107	2,55	1273	Гексагональная	—
Карбид бора	$\text{B}_4\text{C}(\text{B}_{12}\text{C}_{13})$	9,3	363–441	2,48–2,52	2623	Тригональная	296 000
Карбид кремния	SiC	9,5–9,8	274–343	3,12–3,20	2473–2873	Кубическая	365 000
Электрокорунд	Al_2O_3 (до 97 %)	9,0	176–235	3,95–4,10	2323	Тригональная	52 000

Окончание табл. 4.5

1	2	3	4	5	6	7	8
Крокус	Fe_2O_3	5,0–6,0	–	5,25	1838	–"	Нет сведений
Полирит	CeO_2	6,0–7,0	–	5,80–6,20	2973	Кубическая	–"
Оксид тория	ThO_2	6,5	–	9,7	3473	–"	–"
Двуокись циркония	ZrO_2	–	–	5,68	2973	Тетрагональная или кубическая	–"
Оксид хрома	Cr_2O_3	9,0	–	3,49–3,54	2602	Кубическая	900 000
Алмаз	C	10,0	843–980	3,50–3,54	3973–4273	–"	720 000
Кубический нитрид бора	BN	–	784–882	3,50–3,54	3273	–"	720 000

Абразивные материалы применяют либо в связанном состоянии в виде инструментов различных конструкций, либо в свободном состоянии в виде порошков, паст или суспензий. Следует отметить, что при выборе для обработки мягких полировальников свободные абразивные зерна паст или суспензий закрепляются в них, становясь отчасти связанными полировальной основой абразивами. Конечно, сила закрепления зерна в этом случае не столь велика, как в инструменте, но считать отдельное зерно совершенно свободным и способным к перекачиванию по поверхности полировальника нельзя. Поэтому обработка в данном случае относится к обработке полусвязанным абразивом. Некоторые авторы считают данный абразив связанным, так как его зерна не способны к свободному перекачиванию.

4.3. Зернистость порошков абразивных материалов и их обозначение

Абразивные материалы классифицируют по крупности частиц. Классификацию шлифовальных зерен и порошков по крупности осуществляют ситовым методом на специальном оборудовании, позволяющем получить требуемый зерновой состав. Для разделения по крупности частиц мельче 40 мкм, а иногда и более крупных, применяют гидравлическую классификацию, в результате которой получают микропорошки. В зависимости от крупности частиц абразивные материалы делят на группы и номера (табл. 4.6). Зернистость таких групп, как шлифзерно и шлифпорошки, обозначают 0,1 размера стороны ячейки сита в свете в микрометрах, на котором задерживаются зерна основной фракции.

Таблица 4.6

Группы, номера зависимости, способы классификации
и размеры основной фракции абразивных материалов, кроме алмазов

Группа зернистости	Зернистость	Способ классификации	Размер стороны ячейки сита в свету, при котором зерна основной фракции		Размер зерен основной фракции, мкм
			проходят через сито, мкм	задерживаются на сите, мкм	
Шлифзерно	200	Рассев	2500	2000	250–200
	160		2000	1600	200–160
	125		1600	1250	160–125
	100		1250	1000	125–100
	80		1000	800	100–80
	63		800	630	80–63
	50		630	500	63–50
	40		500	400	50–40
	32		400	315	40–32
	25		315	250	32–25
	20		250	200	25–20
	16		200	160	20–16
Шлифпорошки	12	Рассев	160	125	16–12
	10		125	100	12–10
	8		100	80	10–8
	6		80	63	8–6
	5		63	50	6–5
	4		50	40	5–4
Микро-шлиф-порошки	M63	Гидроклас-сификация			63–50
	M50				50–40
	M40				40–28
	M28				28–20
	M20				20–14
	M14				14–10
Тонкие микро-шлиф-порошки	M10				10–7
	M7				7–5
	M5				5–3
	M3				

Зернистость микрошлифпорошков обозначают по верхнему пределу размера зерен основной фракции с добавлением индекса М перед числом. Каждый номер зернистости характеризуется фракциями: предельной, крупной или предельной плюс крупной, основной, комплексной и мелкой. Комплексная фракция шлифзерна и шлифпорошков состоит из трех фракций: крупной, основной и смежной; для микрошлифпорошков – из двух фракций: основной и смежной. Определяющей характеристикой зернистости является ее основная фракция. Крупность основной фракции определяют размерами двух смежных сеток (табл. 4.6), через первую из которых все зерна основной фракции проходят и задерживаются на второй.

Таблица 4.7

Обозначение зернистости абразивов
в зависимости от процентного содержания основной фракции

Индекс	Минимальное процентное содержание основной фракции для зернистостей				
	200–8	6–4	M63–M28	M20–M14	M10–M5
В	–	–	60	60	55
П	55	55	50	50	45
Н	45	40	45	40	40
Д	41	–	43	39	39

В зависимости от процентного содержания основной фракции обозначение зернистости дополняют буквенным индексом в соответствии с [табл. 4.7](#).

Зернистость алмазных шлифпорошков определяют по основной фракции, преобладающей по массе, и обозначают дробью, числитель которой соответствует размеру стороны ячейки верхнего сита, знаменатель – размеру стороны ячейки нижнего сита. Зернистость соответствует значениям, указанным в [табл. 4.8](#).

Зернистость алмазных микропорошков и субмикропорошков определяют размерами зерен также основной фракции и обозначают дробью, числитель которой соответствует наибольшему, а знаменатель – наименьшему размеру зерен основной фракции ([табл. 4.8](#)).

Марка алмазных порошков содержит буквенное и цифровое обозначение.

В зависимости от вида сырья алмазные шлифпорошки обозначают буквенными индексами:

А – изготовлены из природных алмазов;

АС – изготовлены из синтетических алмазов;

АР – изготовлены из синтетических поликристаллических алмазов.

Буквенное обозначение шлифпорошков из синтетических поликристаллических алмазов содержит дополнительный индекс, обозначающий тип поликристаллического алмаза: В – типа «баллас»; К – типа «карбонадо»; С – типа «спеки».

За буквенным обозначением следует цифровой индекс, который выражает:

в шлифпорошках из природных алмазов содержание зерен геометрической формы в десятках процентов;

в шлифпорошках из синтетических и синтетических поликристаллических алмазов среднее арифметическое и сотую часть среднего арифметического значения соответственно показателям прочности на сжатие всех зернистостей марки, выраженных в ньютонах.

Таблица 4.8

Зернистость алмазных порошков

Зернистость	Размеры стороны ячейки сита, при которой зерна основной фракции				Зернистость	Размер зерен основ- ной фракции, мкм
		проходят через сито	задерживаются на сите			
Широкий диапазон зернистостей						
2 500/1 600	Шлиф- порошки	2 500	1 600	Микро- порошки	60/28	60–28
1 600/1 000		1 600	1 000		40/20	40–20
1 000/630		1 000	630		28/14	28–14
630/100		630	100		20/10	20–10
400/250		400	250		14/7	14–7
250/160		250	160		10/5	10–5
160/100		160	100		7/3	7–3
100/63		100	63		5/2	5–2
63/40		63	40		3/1	3–1
					3/0	3 и мельче
			2/0	2 и мельче		
Широкий диапазон зернистости						
2 500/2 000	Шлиф- порошки	2 500	2 000	Микро- Порошки	60/40	60–40
2 000/1 600		2 000	1 600		40/28	40–28
1 600/1 250		1 600	1250		28/20	28–20
1 250/1 000		1 250	1 000		20/14	20–14
1 000/800		1 000	800		14/10	14–10
800/630		800	630		10/7	10–7
630/500		630	500		7/5	7–5
500/400		500	400		5/3	5–3
400/315		400	315		3/2	3–2
315/250		315	250		2/1	2–1
Широкий диапазон зернистости						
250/200		250	200		1/0	1 и мельче
200/160		200	160		1/0,5	1–0,5
160/125		160	125		0,7/0,3	0,7–0,3
125/100		125	100		0,5/0,1	0,5–0,1
100/80		100	80		0,5/0	0,5 и <
80/63		80	63		0,3/0	0,3 и <
63/50		63	50		0,1/0	0,1 и <
50/40		50	40			

Допускается добавлять к обозначению марки шлифпорошка дополнительный индекс, характеризующий отличительные свойства этой марки, например, Т – термостойкая, Д – динамически устойчивая, О – оваллизованная, Н – немагнитная.

Алмазные микропорошки и субмикропорошки из природных и синтетических алмазов в обозначении имеют дополнительный индекс М. Например, АМ – микропорошок из природных алмазов; АСМ – микропорошок или субмикропорошок из синтетических алмазов. При обозначении микропорошков из природных и синтетических алмазов повышенной абразивной способности индекс М заменяют на индекс Н, например, АН или АСН. К буквенному обозначению субмикропорошков добавляют цифровой индекс, обозначающий долю зерен крупной фракции в процентах, например, АСН5.

Пример условного обозначения шлифпорошка из синтетических алмазов марки АС6 зернистостью 160/125:

Шлифпорошок АС6 160/125 ГОСТ 9206-80.

4.4. Общая характеристика абразивов

При обработке полупроводников природные абразивные материалы в чистом виде без дополнительной их переработки не применяются, поэтому в данном разделе рассматриваются исключительно искусственные абразивы. Среди искусственных абразивных материалов ведущее место занимает электрокорунд – кристаллический оксид алюминия, получаемый в результате плавки химически чистого оксида алюминия (глинозема). При переходе из расплавленного состояния в твердое оксид алюминия кристаллизуется в α -корунд – вещество белого цвета. Выпускаемый промышленностью электрокорунд в зависимости от содержания Al_2O_3 подразделяют на три группы: электрокорунд белый (98,5–99,5 % Al_2O_3), электрокорунд нормальный (91–96 % Al_2O_3) и электрокорунд черный (65–75 % Al_2O_3).

По химическому и физическому составам белый электрокорунд является наиболее однородным. Зерна этого абразива имеют острые кромки, которые легко внедряются в твердые прочные материалы, меньше выделяют тепла при обработке. Из белого электрокорунда получают шлифзерно, шлиф- и микропорошки в широком диапазоне крупностей.

Нормальный электрокорунд обладает значительной вязкостью, которая необходима при выполнении работ с переменными нагрузками.

Промышленность производит также хромистый, титанистый, циркониевый электрокорунд, а также монокорунд и сферокорунд.

Хромистый электрокорунд получают в дуговой печи плавкой глинозема с добавкой окиси хрома (до 2 %). По цвету этот материал напоминает рубин. Добавка твердого раствора хрома повышает механическую прочность зерна. Хромистый электрокорунд выпускают в виде шлифзерна и шлифпорошков для производства абразивного инструмента и шлифовальной шкурки.

Титанистый электрокорунд – это абразивный материал, представляющий собой соединения окиси алюминия с окисью титана ($Al_2O_3 + TiO_2$). Этот абразив обладает большой вязкостью.

Циркониевый электрокорунд еще более прочен, чем все перечисленные разновидности электрокорунда.

Монокорунд получают в электродуговых печах сплавлением боксита с сернистым железом и восстановителем. В результате плавки получается блок, состоящий из окиси сульфидного шлака, представляющего собой зерна корунда, сцементированные сульфидами алюминия, кальция и титана. При выщелачивании шлака теплой водой зерна освобождаются от сульфидов алюминия и кальция, материал распадается на мелкие монокристалльные частицы, которые подвергаются магнитному, химическому и гравитационному обогащению, прокатке, после чего классифицируются по крупности рассевом на ситах. В процессе обработки зерна монокорунда скалываются, что обеспечивает высокие режущие свойства.

Сферокорунд представляет собой полые корундовые сферы из 99%-ного Al_2O_3 . Этот абразив используют для обработки мягких и вязких материалов: кожи, резины, пластмассы, цветных металлов и др.

Распределение микротвердости для различных марок электрокорунда представлено в [табл. 4.9](#).

Таблица 4.9

Обозначение электрокорундовых абразивных материалов
и их микротвердость

Абразивный материал	Марка		Микротвердость, МПа
	Старая	Новая	
Нормальный электрокорунд	– Э5 Э4 Э3 Э2 –	16А 15А 14А 14А 13А 12А	190–200
Белый электрокорунд	– Э9А Э9 Э8	25А 24А 23А 22А	200–210
Хромистый электрокорунд	ЭХА ЭХБ –	34А 33А 32А	200–230
Титанистый электрокорунд	ЭТ	37А	220–230
Монокорунд	М8 – М7	45А 44А 43А	230–240

Так, все чаще стали появляться работы, посвященные динамическому синтезу ультрадисперсных порошков окислов металлов, таких как алюминий и цирконий. При динамическом воздействии на вещество реализуются высокие давления, температуры и их градиенты, что позволяет получать порошки в ударнодисперсном состоянии и стабилизировать высокотемпературные и нестабильные фазовые модификации. В результате нагружения слоя порис-

того металла ударной волной от контактного заряда взрывчатого вещества металлический порошок нагревается и под воздействием продуктов детонации разлетается и циркулирует в атмосфере взрывной камеры, содержащей кислород. При разлете, за счет химической реакции, происходит дополнительный разогрев слоя и образование оксидных соединений металлов. В зависимости от режимов взрыва можно получить конкретные физико-химические характеристики изготавливаемых порошков окислов металлов: средний размер, вид функции распределения частиц по размерам, фазовый и химический состав и др.

Возможность получения строго фракционированных порошков Al_2O_3 динамическим синтезом со средним размером частиц от 0,1 мкм до 200 мкм и узким рассеянием по размерам внутри фракций, а также наличие высокого процентного содержания α -фазы в порошках способствуют использованию их для шлифования и полирования поверхности изделий из различных материалов.

Распространенным абразивным материалом является карбид кремния – химическое соединение кремния с углеродом, получаемое нагреванием смеси кварцевого песка с коксом в электрических печах при температуре выше 2 000 °С. Химически чистый карбид кремния – бесцветный, а технический, в зависимости от количества примесей, приобретает оттенки от светло-зеленого до черного. Карбид кремния – хрупкий материал. Хрупкость является следствием свойств его кристаллической структуры и сочетается с высокой твердостью. Для обработки промышленность производит два вида карбида кремния: зеленый и черный. Они отличаются по химическому составу и физическим свойствам незначительно, однако зеленый карбид кремния содержит меньше примесей, имеет несколько повышенную хрупкость и большую абразивную способность.

Обозначение порошков карбида кремния представлено в [табл. 4.10](#).

Таблица 4.10

Обозначение абразивов из карбида кремния

Абразивный материал	Марка	
	Старая	Новая
Карбид кремния: Зеленый	–	64С
	K39	63С
	K38	63С
	K37	63С
	K36	63С
	K35	–
Черный	–	55С
	Kч8	54С
	Kч7	53С
	Kч5	–

Синтез карбида кремния (SiC) плазмохимическим методом позволяет получить продукт β -модификации со средним размером частиц порядка

0,15 мкм. Однако обрабатывающая промышленность этот абразивный материал не использует даже для полирования вследствие его загрязненности исходными компонентами и продуктами их разложения, а также считая, что для абразивной обработки поверхности нужны более крупные частицы SiC.

Карбид бора – химическое соединение бора с углеродом. Получают его восстановлением в электрической печи борного ангидрида (технической борной кислоты) углеродом (нефтяным коксом). Куски карбида бора представляют собой плотную мелкокристаллическую, частично сплавленную массу серовато-черного цвета, имеющую раковистый излом. По твердости этот материал уступает алмазу и эльбору, но он весьма хрупок, особенно в частицах крупного размера, поэтому его перерабатывают только на шлиф- и микропорошки.

За последнее время синтетические алмазы и кубический нитрид бора (BN) все шире внедряются в производство абразивного материала как у нас в стране, так и за рубежом. Особо высокой твердостью и прочностью отличаются кубические модификации нитрида бора β -BN и углерода (алмаза). Исходными материалами для производства алмаза и β -BN служат графит и гексагональный нитрид бора α -BN соответственно. Способ получения синтетических алмазов и β -BN основан на полиморфном превращении гексагональной модификации в кубическую в присутствии катализаторов. Кристаллическая решетка и физико-механические свойства кубического нитрида бора (КНБ) близки к свойствам алмаза. Постоянная кристаллической решетки и минимальное расстояние между атомами у КНБ (3,6165 и 1,56Å) несколько больше, чем у алмаза (3,5875 и 1,54Å), поэтому твердость КНБ несколько ниже. Однако она превышает твердость всех других известных веществ, кроме алмаза.

Преимуществом КНБ перед алмазом как инструментальным материалом является его высокая теплостойкость и диффузионная устойчивость. На КНБ не действуют соляная, серная, азотная, фосфорная, плавиковая кислоты, «царская водка» и растворы щелочей. Стойкость к окислению при нагревании до температуры 1 400 °С почти вдвое превышает указанный показатель для алмаза.

Кубический нитрид бора выпускают двух модификаций – эльбор и кубонит. Эльбор производят трех групп зернистости: шлифзерно (Л25 – Л16), шлифпорошки (Л12 – Л) и микропорошки (ЛМ40 – ЛМ1). Эльбор до зернистости 12 синтезируют в виде монокристаллов, а крупнее 12 – в виде поликристаллов.

Из кубонита изготавливают шлифпорошки двух марок: обычной прочности КО с размером зерен от 160/125 до 50/40 и повышенной прочности КР с размером зерен от 250/200 до 50/40, а также микропорошки КМ с размером зерен от 60/40 до 1/0.

Зерна КО имеют более развитую поверхность и меньшую механиче-

скую прочность, чем КР.

Физико-механические и химические свойства синтетических алмазов те же, что и у природных, только колеблются в более широких пределах. Кристаллическая решетка алмаза содержит 18 атомов, из которых 8 расположены в вершинах куба, 6 – в центрах его граней и 4 – в центрах 4 из 8 кубов, образованных делением элементарной кубической ячейки 3 взаимно перпендикулярными плоскостями. Каждый атом в решетке связан общими электронами с 4 соседними атомами. Силы связи в 4 направлениях образуют между собой углы, равные $109^{\circ}28'$. Атомы углерода в алмазе обладают чрезвычайно прочными ковалентными связями, которые обеспечивают его уникальные свойства и высокую твердость.

Модуль упругости алмаза также выше всех известных в природе твердых веществ; он в 1,5 раза выше, чем у твердых сплавов, и в 2,5 раза больше, чем у карбида кремния. Наряду с высокой твердостью и сравнительно большим сопротивлением сжатию алмаз обладает значительной хрупкостью из-за наличия плоскостей спайности в кристаллах, небольшого сопротивления изгибу и вибрационным нагрузкам. Теплопроводность алмаза на порядок выше теплопроводности других абразивных материалов, а коэффициент линейного расширения в 5–10 раз меньше. Алмаз обладает чрезвычайно высокой износостойкостью. Так, износостойкость при трении по закаленной стали у него в 100–200 раз выше, чем у обычных абразивов, и в 5 000–10 000 раз больше, чем у твердых сплавов. Как правило, физико-химические свойства алмазов зависят от температуры. Например, микротвердость алмаза падает. Чистая поверхность алмаза не смачивается водой, но прилипает к некоторым животным жирам. Так как кристалл алмаза анизотропен, твердость и прочность его в различных направлениях неодинакова. Алмаз, как и кубический нитрид бора, весьма устойчив к воздействию различных кислот. При определенных условиях алмаз может растворяться в расплавах щелочей, натриевой и калиевой селитрах, а также соде. Адгезионная и диффузионная способность алмаза достаточно высока. Натуральные алмазы светятся в рентгеновских, ультрафиолетовых и катодных лучах.

По сравнению с природными синтетические алмазы могут иметь более шероховатую поверхность с выступами, углублениями и большим числом режущих микрокромки на одном зерне. Зерна синтетических алмазов имеют меньшие углы заострения и меньшие радиусы округления вершин, что обеспечивает более высокую режущую способность их.

Графитизация синтетических алмазов происходит при более низких температурах, чем у природных, а температура сгорания на воздухе одинакова ($800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$).

Все вышеперечисленные свойства делают алмаз незаменимым абра-

живным материалом для обработки поверхности различных изделий; его рекомендуется использовать для шлифовки и полировки сверхтвердых материалов.

В качестве полировочных материалов широко используют окись хрома, крокус, полирит, аэросил.

Окись хрома (Cr_2O_3) – порошок зеленого цвета, изготавливается восстановлением бихромата калия серой либо термическим разложением бихромата аммония. Первым способом получают порошок с размером зерен 0,8–1,2 мкм, вторым – 0,3–0,4 мкм. Твердость по минералогической шкале близка к 9,0. Окись хрома выпускается трех марок: ОХМ-1 (металлургическая), ОХП-1 (пигментная), ОХЧ-1 (чистовая) с содержанием чистого продукта не менее 98–99 % и влаги не более 0,15 %. Применяют при полировании деталей из кристаллических материалов с малой твердостью.

Крокус (Fe_2O_3) – безводная окись железа, тождественная природному гематиту α -модификации. Получают осаждением солей железа (сульфатного, углекислого, щавелекислого) из раствора и их последующим прокаливанием при температуре 973–1073 К. Зерна имеют округлую форму со средним размером 0,6–1,0 мкм. Твердость по минералогической шкале 5,0–6,0. Полирующая способность крокуса невелика. Используют этот абразив при полировании деталей из стекла.

Полирит – порошок оранжево-коричневого цвета, содержит 97 % окислов редкоземельных металлов (в том числе до 45 % окиси церия). Применяют преимущественно для высококачественной полировки оптических изделий, реже полупроводников. Качество и полирующие свойства полирита определяются окисью церия. Зерна имеют форму удлиненных пластинок размером до 5 мкм, которые легко дробятся, образуя остроугольные осколки. Процесс обработки идет с высокой скоростью на первоначальной стадии, когда зерна абразива имеют большой размер, достигая высокого качества поверхности при последующих стадиях обработки, когда зерна полирита размалываются до размеров, меньших микрона. Твердость полирита по минералогической шкале 6–7.

Аэросил представляет собой чистый диоксид кремния, рыхлый голубовато-белый порошок. Он выпускается трех марок: А-175, А-300 и А-330, в которых средний размер частиц соответственно равен от 10 до 40, от 5 до 20, от 5 до 15 нм. Этот абразивный материал наиболее распространен при полировании полупроводниковых материалов, в частности кремния.

Помимо перечисленных абразивов, для полирования полупроводников используют окись тория, двуокись циркония. Относительная полирующая способность абразивных материалов приведена в [табл. 4.11](#).

Таблица 4.11

Относительная полирующая способность абразивов

Полирующий абразив	Относительная полирующая способность
Окись хрома	0,5
Крокус	1,0
Полирит	1,5
Окись тория	2,2
Двуокись циркония	1,0–2,0

Финишное полирование полупроводников перед эпитаксиальным наращиванием проводят полировальным порошком «Элплаз», который выпускается трех марок, отличающихся содержанием примесей и скоростью съема: А, Б и В. Удельный съем при полировании соответственно равен 3, 2, 1 мкм/ч. Крупность частиц не более 0,5 мкм. Марку А применяют для высокоскоростной обработки кремниевых пластин, марку Б – для их обработки на полировальнике из электростатической замши, марку В – для обработки пластин полупроводниковых соединений типа A^3B^5 и A^2B^6 .

4.5. Ультрадисперсные алмазные порошки и их свойства

В настоящее время значительно возрос интерес в использовании для конечной стадии механической обработки материалов (суперфиниша) алмазных порошков в ультрадисперсном состоянии. Поскольку размер зерна таких порошков в промышленности не аттестован, то по аналогии с другими ультрадисперсными материалами будем считать этот размер не более 0,1 мкм. Нижний предел размера не ограничен и зависит от способа получения алмаза и его режимов. Интерес к ультрадисперсным порошкам обусловлен тем, что их физические и физико-химические свойства могут существенно отличаться от свойств вещества в обычном состоянии, приобретая уникальные механические, электрические, магнитные, оптические и другие свойства. Кроме того, исключительное сочетание свойств алмаза позволяет предположить высокую перспективность в использовании ультрадисперсных алмазов для развития новых методов обработки широкого спектра материалов.

Впервые основные принципы синтеза алмаза при сверхвысоких температурах были опубликованы в 1939 г. О. И. Лейпунским. Эти принципы освоены на практике, но не позволяют обеспечить достаточно широкое использование особых свойств алмаза, поэтому поиску новых методов промышленного синтеза алмазного порошка стало уделяться большое внимание во всем мире.

Работы по синтезу алмазов с использованием энергии взрыва появились в 1960-х годах. В работах Де Карли ромбоэдрический графит подвергался ударно-волновому нагружению при 300 кбар. Взрывчатое вещество

(ВВ) использовалось для создания высоких давлений и температур. Синтезированные ударной волной алмазы имели поликристаллическую структуру, напоминающую карбонадополикристаллический природный алмаз. Поликристаллы размером от 1–8 до 60 мкм состояли из частиц со средним размером 100 ангстрем. Эти алмазы нашли применение как отличный материал для промышленной полировки сапфира, керамики, ферритов из-за наличия большого количества режущих кромок. Промышленное освоение метода синтеза ультрадисперсных алмазов шло по пути подбора оптимальных ВВ и их смесей, т. е. среды, в которой осуществлялся взрыв, конструкции взрывной камеры, расположения ВВ во взрывной камере, их плотности и многих других технологических факторов, влияющих на процентное содержание алмазной фазы в конденсированных продуктах (шихте).

Один из промышленных способов, реализующих синтез ультрадисперсных алмазов детонационным способом, схематично представлен на [рис. 4.4](#).

На схеме изображена взрывная камера в двух позициях: I – при подготовке камеры, II – в рабочем состоянии камеры. Камера в простейшем случае состоит из корпуса 1, нижней 2 и верхней 3 крышек. Нижняя крышка открывается с помощью гидравлики 4, а снизу корпуса имеются вводы для подачи в камеру рабочего газа. Камера может двигаться из позиции I в II и наоборот.

Взрывное устройство 5 состоит из круглых или цилиндрических упаковок (ВВ) формулы Ca Hb Nc Od или их смеси и электродетонаторов, инициирующих взрыв после подачи электрического импульса. ВВ располагают в центре камеры, когда последняя находится в позиции I, и закрепляют шпагатом или медной проволокой. Камера заполняется контролируемой атмосферой, т. е. газами, обладающими защитными свойствами и высокой теплопроводностью. В качестве рабочих газов используют озон, инертные газы, двуокись углерода.

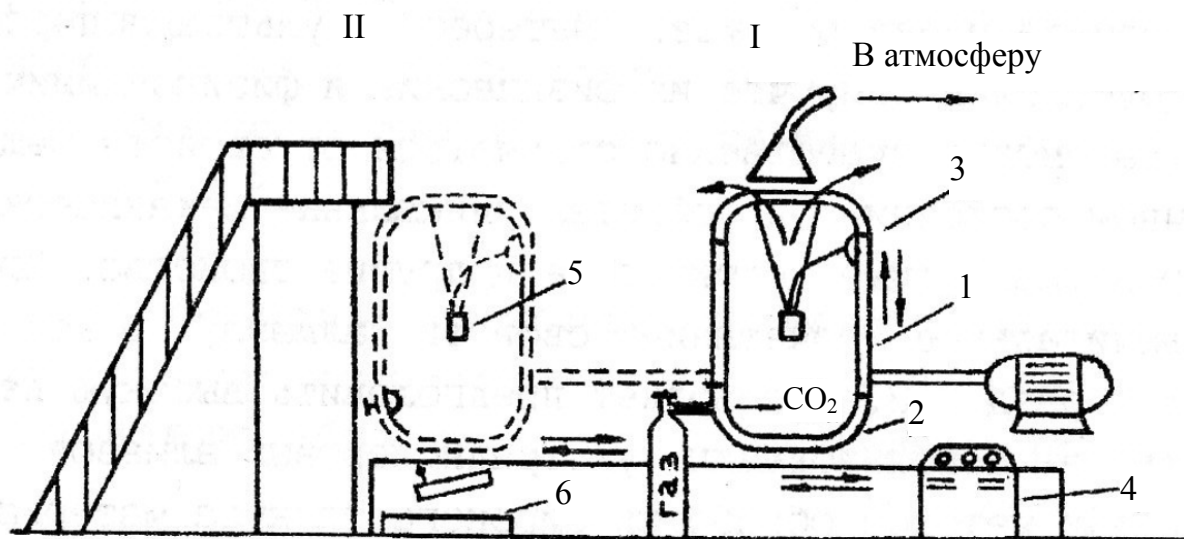


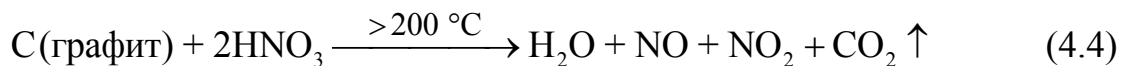
Рис. 4.4. Схема камеры синтеза алмаза

Взрывчатое вещество типа Ca Nb Nc Od является источником углерода для конденсированной фазы. После взрыва продукты конденсации осаждаются в нижнюю часть камеры в виде сухого осадка, состоящего из алмаза (20–40 %), графита (50–60 %) и металлов, представляющих собой дисперсные продукты взрыва материалов детонаторов (8–12 %). Образовавшийся ультрадисперсный алмаз (УДА) – алмазная фаза продуктов конденсации (шихты) находится в рентгеноаморфном и кристаллическом состояниях. Содержание углерода в конденсированной фазе достигает 10 % от веса заряда ВВ и зависит как от исходного состава ВВ, так и условий протекания взрыва. Максимальный выход алмазов наблюдается для смеси тротила (Т) и гексогена (Г) в литых зарядах при ТГ50/40, а в прессованных – при плотности 1,6 г/см³ у ТГ40/60. Соотношение алмаза и графита в конденсированной фазе при этом может достигать 1:1 (50:50 %). Газовый состав продуктов взрыва очень разнообразен, но, как показывает анализ, наибольшее содержание имеют азот и двуокись углерода. В продуктах взрыва присутствует большое количество воды. Вода и газы, адсорбируясь на поверхности алмаза, существенно влияют на его свойства.

После подрыва ВВ в камере, находящейся в позиции II, ее переводят в позицию I. Газообразные продукты удаляют в атмосферу, камеру открывают, конденсированные продукты (шихту) собирают в поддон 6, просеивают через сито с размером ячейки 0,5×0,5 мм для удаления крупных остатков подвесок и детонаторов, иногда проводят магнитную очистку.

Химическое выделение образовавшихся алмазов предполагает окисление графита сильными окислителями. Жидкофазные окислители имеют преимущество перед газовыми вследствие практически полного сохранения алмазов при высокой степени очистки от неалмазного углерода, высокой скорости процесса при сравнительно низких температурах (150–300 °С). Реакционные суспензии шихты в жидких окислительных смесях однородны, стабильны, дисперсны и маловязки. В ходе реакции обеспечивается свободный доступ окислителя к частицам твердой фазы и практически снимается диффузионное ограничение на скорость процесса. Используемые окислительные среды представлены в [табл. 4.12](#).

В качестве примера можно привести реакцию окисления графита азотной кислотой:



Использование окислительной смеси хромового ангидрида (CrO₃) в концентрированной серной кислоте (H₂SO₄) позволяет проводить обогащение при более низких, чем 200 °С, температурах и за сравнительно короткое время (30–40 мин вместо 100–200 мин):

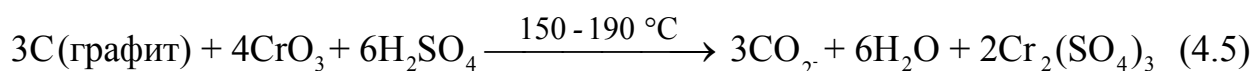


Таблица 4.12

Составы окислителей
для химического обогащения ультрадисперсных алмазов

N п/п	Состав окислительной среды при обогащении	Концентрация компонентов, %	Массовое содержание, %
1	HNO ₃	98	100
2	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	98 98	15 85
3	HClO ₄	56	100
4	HClO ₄ + HNO ₃	56 98	90 10
5	HClO ₄ + H ₂ SO ₄	56 98	86 14
6	H ₂ Cr ₂ O ₇ + KMO ₄	98 хч	90 10
7	CrO ₃ + H ₂ SO ₄	50 98	40 60

Однако в случае перегрева окислительной смеси в ходе реакции образуется окись 3-валентного хрома, нерастворимая ни в кислотах, ни в щелочах. Все соединения хрома токсичны.

Воздействие окислительных сред (кислотных и щелочных) на алмаз (табл. 4.13) в течение длительного времени и при повышенных температурах не приводило к значительным потерям массы алмазного образца.

Таблица 4.13

Химическая стабильность ультрадисперсных алмазов
к действию жидкофазных окислителей

Окислительный состав	Температура, °C	Время воздействия, ч	Окислительные потери УДА, %
HNO ₃ +H ₂ SO ₄	180–200	200	7
"-	15	200	4
"-	250–300	10	3–5
CrO ₃ +H ₂ SO ₄	120	12	3
H ₂ O ₂ +KOH	100	20	3
H ₂ NO ₃ +HF	20	100	< 1

В процессе обогащения алмаза окислительные среды удаляют с его поверхности графитизированный слой и за счет воздействия на адсорбированные газы и органические радикалы активируют алмаз. Следствием указанных процессов является интенсивная грануляция УДА.

При детонационном превращении конденсированных углеродосодержащих ВВ синтезируются при определенных условиях алмазы кубической модификации с диапазоном размеров $d = 20\text{--}120 \text{ \AA}$. Параметр их решетки равен $0,356 \pm 0,0003 \text{ нм}$ (для природного алмаза этот параметр равен $0,3567 \text{ нм}$).

Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения установ-

лено распределение частиц алмаза по размерам. Оно является логарифмически нормальным, с максимумом при размере 30–40 Å, что подтверждает анализ физического уширения рентгеновских дифракционных линий. Изучение физики ультрадисперсных частиц, у которых число поверхностных атомов соизмеримо с числом объемных, показало, что такие частицы термодинамически неустойчивы и объединяются (агрегатируют) в более крупные частицы. Терминология при описании ультрадисперсных частиц еще не установилась. Иногда образования размером от двух до нескольких сотен атомов называют кластерами, т. е. это более крупные частицы. Частицы размером более 1 мм называют гранулами. В некоторых публикациях, наоборот, под кластером понимают разветвленные структуры, построенные из большого количества частиц. Порой подобные кластеры, особенно если у них изрезанный контур или сложная шероховатая поверхность, называют фрактальными кластерами, или фракталами. Таким образом, при описании формы частицы, или кластера, со сложной поверхностью пользуются термином фрактал. При неустановившейся терминологии целесообразнее все структурные образования кластеров и частиц предварительно описывать и соответствующим образом называть.

Синтезируемые кристаллы ультрадисперсного алмаза имеют плотность 3,1 г/см³, удельную площадь поверхности 300–390 м²/г, объем пор 0,3–1,0 см³/г. Значение микронапряжений составляет 10,0 ГПа. Вследствие термодинамической неустойчивости ультрадисперсных частиц алмаза в процессе улавливания и химической очистки образуются частицы более крупных размеров. Исследования показали, что в соответствии с принципом свободной энергии сформировавшиеся частицы УДА имеют округлую форму, объединяясь во вторичные структуры размером до 0,5 мкм (в коллоидных растворах) и до 10 мкм (в порошке). Эти вторичные структуры имеют кластерную природу, т. е. образования большого количества частиц с разветвленной поверхностью. При нагревании в инертной атмосфере кластерные алмазы объединяются в сфероиды размером до 200 мкм, разрушаемые при механическом воздействии 10–15 кг/мм². Эти процессы связывают с наличием избыточной поверхностной энергии. В зависимости от режимов синтеза и очистки энергия связи ультрадисперсных частиц в структурных образованиях меняется в очень широких пределах. Поэтому после соответствующих методов дезагрегации в алмазном порошке можно встретить частицы размером до нескольких микрон.

К существенному недостатку всех химических методов обогащения относится необходимость промывки УДА с последующей его сушкой. В процессе промывки теряется не менее 1–5 % порошка. Кроме того, использование воды и сушки меняет дисперсность УДА в сторону увеличения размера частиц. После сушки требуется размол порошка и его ситовый просев.

Этих недостатков лишены физические методы обогащения, основанные на использовании отжига в различных газовых средах. Отжиг осуще-

ствляют в специальных установках, позволяющих нагревать шихту до $T = 300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом объеме, через который продувают газ с необходимой скоростью. Шихта хорошо отжигается в кислороде, но его использование приводит к неконтролируемому взрывообразному реагированию шихты с ним. Поэтому используют реакционную смесь с содержанием 10 % кислорода и 90 % аргона. Однако наряду с окислением графита при использовании данного метода окисляется и алмаз. Избежать потерь алмаза при отжиге, вероятно, возможно за счет совершенствования методов. Например, воздействие положительно заряженных ионов аргона в вакууме 10 мм рт. ст. в присутствии кислорода позволяет значительно снизить эти потери.

Исследования свойств шихты и ультрадисперсных алмазов – задача сложная и достаточно трудоемкая, поэтому для детонационного УДА применительно к конкретному способу обогащения и очистки от примесей разрабатываются технические условия для готового продукта. В качестве примера можно привести значения показателей основных свойств УДА, подлежащих аттестации по ТУ 3974-001-10172699–94 (табл. 4.14). Обогащение производилось термическим окислением неалмазного углерода кипячением в хлористо-водородной кислоте.

В порошках возможно присутствие посторонних примесей: Mg, Na, Ca в виде следов: Fe_2O_3 от 0 до 0,4 %; Al_2O_3 от 0 до 0,01 %; TiO_2 до 0,03 %. Установлено также наличие поверхностных атомов углерода с нескомпенсированными связями до 2 % от их общего числа и аморфной фазы алмаза до 80 % по объему, что обуславливает высокую реакционную способность УДА.

Свойства УДА можно целенаправленно изменять, воздействуя на его поверхность различными легирующими добавками на любой стадии получения. Так, легирование алмазных порошков боросодержащими добавками в процессе обогащения позволило снизить их окисление в кислороде воздуха, повысить агрегативную устойчивость гидрозолей на их основе, улучшить диспергирующие свойства УДА по сравнению с нелегированными порошками.

Таблица 4.14

Свойства ультрадисперсного алмаза по ТУ 3974-001-10172699-94

Характеристика	Показатель
Внешний вид	Порошок серого цвета
Массовая доля влаги, % не более	5
Степень измельчение:	
остаток на сетке 0,1, % не более	1
Насыпная плотность, г/см ³	0,3–0,5
Массовая доля несгораемых примесей, % не более	5
Массовая доля неалмазных форм углерода, % не более	3
Массовая доля алмаза в твердой фазе, % не более	92

Проанализировав все перечисленные в этом разделе свойства УДА детонационного синтеза, можно сделать следующие выводы:

1. При уменьшении твердого тела, начиная с размеров $\sim 0,1$ мкм, резко изменяются его физические и химические свойства.

2. Изменение свойств УДА влечет за собой его высокую активность (реакционную способность), которая обуславливается с рядом причин:

увеличением доли поверхностных атомов до величин более 1 %;

повышением по сравнению с массивным веществом содержания поверхностных соединений, изменением состава и/или структуры этих соединений;

адсорбцией поверхностью значительного количества газов и других примесей из окружающей среды с образованием «шубы» вокруг каждой частицы порошка;

изменением параметров решетки;

появлением внутренних напряжений;

запасанием избыточной энергии.

3. Малый размер и высокая реакционная способность УДА свидетельствуют о наличии специфических особенностей этого вещества по сравнению с известными типами природных и синтетических алмазов.

Прикладной интерес к УДА обусловлен именно его особыми физико-химическими свойствами.

4.6. Взаимодействие единичного алмазного зерна с обрабатываемой поверхностью

Работоспособность и износостойкость алмазного зерна в процессе его воздействия на обрабатываемый материал определяются физико-механическими свойствами обрабатываемой поверхности и абразивного материала, а также геометрическими параметрами зерна и кинематическими, термодинамическими условиями, в которых происходит его работа.

Установлено, что при повышении прочности при одноосном сжатии алмазных зерен возрастают производительность, износостойкость инструмента, снижаются сила резания и тепловыделение. Форма алмазных зерен определяет их пространственное расположение по отношению к слою снимаемого при обработке материала, величину режущих углов и форму рабочей части режущей вершины зерна, находящейся в контакте с обрабатываемым материалом. Так как форма алмазного зерна считается с математической точки зрения неопределенной (отсутствует математическая связь между длиной, шириной и высотой зерна), форму алмазных зерен характеризуют коэффициентом формы, определяемым отношением длины к ширине зерна, или обратной величиной, называемой коэффициентом изометричности. Однако не следует связывать те или иные преимущества абразивного материала только с формой и геометрией их зерен. Так, при коэффициенте изометрич-

ности зерна, равном единице, его прочность максимальна и, значит, должна быть максимальной работоспособность инструмента на его основе. Однако в этом случае необходимо для правильной оценки работоспособности учитывать кинематические и динамические условия обработки.

Также нельзя при выборе абразивного материала отдельно рассматривать геометрические параметры его зерен, несмотря на кажущуюся очевидность выводов. Покажем это. Абразивное зерно представляет собой многогранник неправильной геометрической формы, все вершины и ребра которого имеют закругления (рис. 4.5). Радиус закругления ρ и угол заострения β характеризуют степень остроты зерна и во многом влияют на характер взаимодействия зерна с обрабатываемым материалом. Степень остроты зерен разного абразива неодинакова (табл. 4.15). Наибольшую степень остроты имеют зерна сверхтвердых материалов. Зерна электрокорунда и карбида кремния характеризуются значительно большими радиусами вершин и меньшим количеством острых углов. Характер взаимодействия зерна с обрабатываемым материалом зависит от отношения h/ρ , где h – глубина внедрения зерна в материал. Установлено, например, для металла, что при $h/\rho > 0,3-0,5$ происходит резание с образованием микростружки; при $0,3 > h/\rho > 0,02$ осуществляется пластическое выдавливание металла по краям царапины без стружкообразования; при $h/\rho < 0,002$ металл деформируется только упруго с последующим восстановлением и каких-либо заметных следов воздействия зерна на материал в этом случае не наблюдается. Указанные выше отношения h/ρ приведены для закаленной стали. У других материалов величины этих отношений для различных взаимодействий могут изменяться.

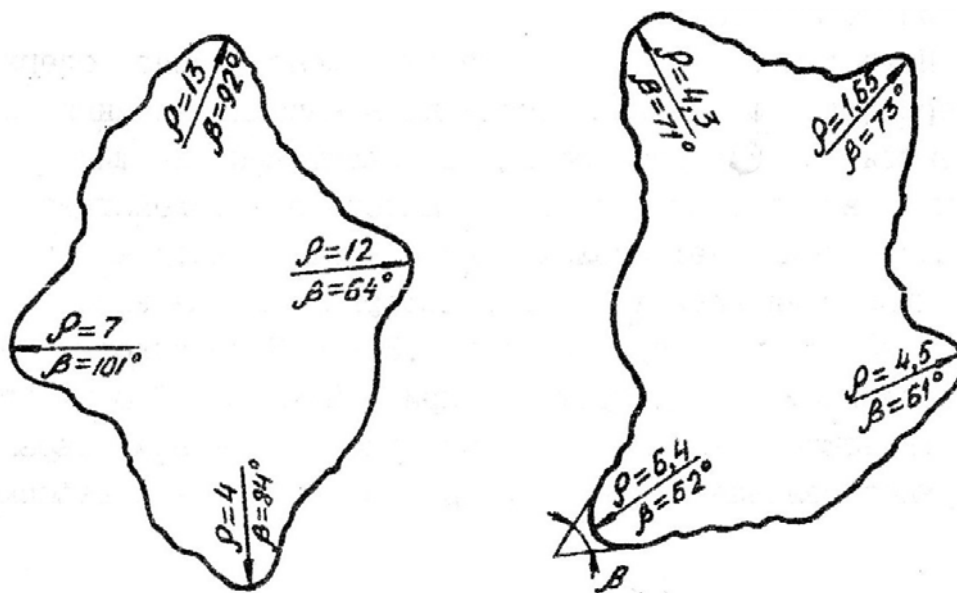


Рис. 4.5. Форма абразивного зерна

Таблица 4.15

Степень остроты зерен различных абразивных материалов

Характеристика остроты зерна	Алмаз		Эльбор	Электрокорунд		Карбид кремния		
	Зернистость							
	250/200	60/53	160/125	60/53	25	16	25	16
Средний радиус закругления вершины ρ, мм	7,8	2,6	9,5	4,6	21	14,5	17,5	12
Предельное зна- чение радиусов закругления, мкм	2,5–25	0,4–8,0	1–36	0,4–23	6–81	2,8–56	4–83	2,8–83
Количество уг- лов в зерне, меньших 90. %	61	74	54	68	20	23	18	28

Острота зерен является показателем, достаточным при выборе абразивного материала по производительности лишь для обычных абразивов. Преимуществ алмазных зерен над обычными абразивными этим показателем уже не объяснить. При обработке широкого класса неметаллических хрупких материалов: керамики, стекла, металлов, полупроводников и т. д., алмазное зерно может образовывать царапину (канавку) и диспергировать материал в его объеме почти любой частью зерна, а не только острым выступом. Обычное абразивное зерно этого сделать не может, так как не имеет необходимой твердости и прочности для резания, царапания твердых, но хрупких материалов. Таким образом, остается невыясненным, какое зерно является наиболее работоспособным: с острыми выступами, снимающими стружку; или с тупыми, образующими канавку; с меньшей вероятностью снятия стружки, но более стойкое и способное совершать работу по удалению обрабатываемого материала. Однако экспериментально установлено, что у закрепленного зерна изнашивается выступающая часть, а у свободного – вся поверхность в процессе его вращательного перекачивания. Если этого не наблюдается, то, значит, созданы для свободного абразива такие условия, которые исключают перекачивание его зерен.

Итак, процесс воздействия отдельного закрепленного алмазного зерна на поверхность обрабатываемого материала представляет собой резание-царапание и зависит от многих факторов. При воздействии на материал с пластичными свойствами, например, металлы, происходит резание с отделением продуктов разрушения в виде стружки. При воздействии на хрупкие материалы, например, полупроводники, преобладает процесс микроцарапания с отделением продуктов разрушения в виде мельчайших частиц – осколков. Однако резкой границы в проявлении указанных процессов нет.

Микрорезание происходит при движении внедренных вершин зерна в граничный слой обрабатываемого материала, поэтому наиболее стабильным силовым показателем этого процесса является отношение P_z/P_y , где P_z –

сила, действующая вдоль обрабатываемой поверхности и зависящая от скорости движения зерна относительно поверхности; P_v – нагрузка на зерно, действующая перпендикулярно поверхности обработки. При малом значении P_v , когда выполняется условия $P_z = kP_v$ (k – коэффициент трения контактируемых поверхностей), возможно только скольжение зерна по поверхности материала. При возрастании силы P_v поверхностный слой под зерном вначале упруго и пластически деформируется и только затем начинается процесс снятия стружки.

Отношение P_z/P_v имеет максимальное значение при микрорезании мягких и вязких металлов и минимальное – при микрорезании твердых и хрупких материалов. С учетом этих явлений выбирают кинематические и динамические характеристики процесса шлифования и полирования полупроводников.

При взаимодействии алмазных зерен с обрабатываемым материалом происходит их износ. Это явление не всегда снижает режущую способность зерна. Наоборот, в шлифовальных кругах в процессе износа происходит образование в зернах микросколов и режущая способность возрастает (самозатачивание режущей поверхности алмазного зерна). Характер износа природных и синтетических алмазов неодинаков. Износ природных алмазных зерен происходит в результате сколов и истирания с образованием площадок износа. Образовавшиеся гладкие грани, имея большую площадь соприкосновения с обрабатываемой поверхностью, при равных условиях, за счет увеличения силы трения, будут способствовать при повышении нагрузки процессу расшатывания зерна в связке и его выкрашиванию из связки.

Износ зерен синтетических алмазов заключается в микровыкрашивании мельчайших частиц с удержанием в связке почти до полного износа. Такое выкрашивание способствует образованию новых режущих кромок и обеспечивает самозатачивание.

В зависимости от обрабатываемого материала и условий обработки алмаз в процессе резания может подвергаться различным по природе видам износа: адгезионному, абразивному, диффузионному, химическому, окислительному и др. При этом в некоторых случаях один из видов износа является преобладающим, а в других случаях суммарный износ определяется совокупным действием нескольких видов износа. Характер износа определяется наблюдением за микропрофилем изношенных поверхностей алмазного зерна с помощью микроскопа. При адгезионном износе поверхность имеет бугристое строение, при абразивном – на поверхности наблюдаются направленные риски. Для диффузионного и окислительного видов износа характерна гладкая, отполированная поверхность участка износа зерна. Химический износ сопровождается выделением на краях площадки износа черного осадка, представляющего собой графит.

При обработке стекла, кварца происходит лишь химический износ некоторого поверхностного слоя алмаза. При обработке пластичных материалов (сталей) преобладает адгезионный вид износа. Конкретных сведений о видах износа алмазных зерен при обработке неметаллических материалов нет.

4.7. Шлифование полупроводниковых подложек

4.7.1. Классификация методов шлифования

Основным назначением шлифования пластин является исправление погрешностей их геометрической формы после резки, частичное удаление нарушенного в процессе резки приповерхностного слоя и получение требуемого класса чистоты. Шлифование полупроводниковых материалов классифицируют по следующим параметрам:

- состоянию используемого абразива: свободное и связанным (полусвязанным) абразивом;
- характеру обработки и конструкции используемого оборудования: одностороннее и двухстороннее;
- качеству обработанной поверхности: предварительное и окончательное;
- способу базирования пластин: с креплением пластин на оправку (наклейка, посадка на оптический контакт, вакуумный прижим) и свободным положением пластин в кассетах и сепараторах.

Операции шлифования выполняются с использованием абразива связанного или свободного.

При обработке связанным абразивом зерна шлифпорошка закреплены в материале шлифовального круга и основным типом возникающих усилий является срез. Закрепленное зерно абразива при вдавливании в поверхность пластины полупроводника образует царапину на поверхности и трещину в глубине материала. При царапании зерно движется толчками и царапины формируют произвольную сетку. Пересечение множества царапин и трещин дает эффект удаления частиц обрабатываемого материала. В качестве шлифовальных кругов могут использоваться как твердые (сталь, никель, бериллиевая бронза и другие металлы), так и мягкие (различные смолы, каучукосодержащие связки и другие эластичные основания) материалы, наполненные по объему равномерно или содержащие небольшой слой абразива. В качестве абразива применяют электрокорунд нормальный белый, хромистый, титанистый, циркониевый; монокорунд, сфорокорунд; карбид кремния зеленый (черный); алмаз и др. При обработке полупроводниковых пластик предпочтение отдается шлифовальникам, поверхностный слой которых на глубину 3–4 мм насыщен алмазным зерном величиной от 120 до 5 мкм.

При использовании мягких и пластичных основ шлифовальных кругов тип возникающих усилий смешанный: возникают и ударные, и срезающие нагрузки. Поэтому обработку на связках такого рода называют обработкой полусвязанным абразивом.

Несмотря на высокую производительность процесса шлифования свя-

занным абразивом при обработке кремниевых пластин наибольшее распространение получило шлифование свободным абразивом. Это объясняется тем, что обработка свободным абразивом приводит к меньшей глубине нарушенного слоя, так как свободная частица передает меньшую энергию поверхности, чем связанная, создавая видимость меньшего диаметра абразивного зерна.

4.7.2. Шлифование свободным абразивом

Механизм шлифования свободным абразивом заключается в следующем (рис. 4.6). При перемещении шлифовального круга 1 относительно пластины наиболее крупные зерна 2 абразива ударяют по ее поверхности, создавая конические трещины 3. Вначале в процессе участвуют 7–10 % массы зерен, остальные зерна неподвижны. Постепенно все зерна вовлекаются в работу, перемещаясь и поворачиваясь в пространстве между кругом и пластиной. За счет вращения зерен разных размеров действие шлифовального круга имеет ударно-вибрационный характер.

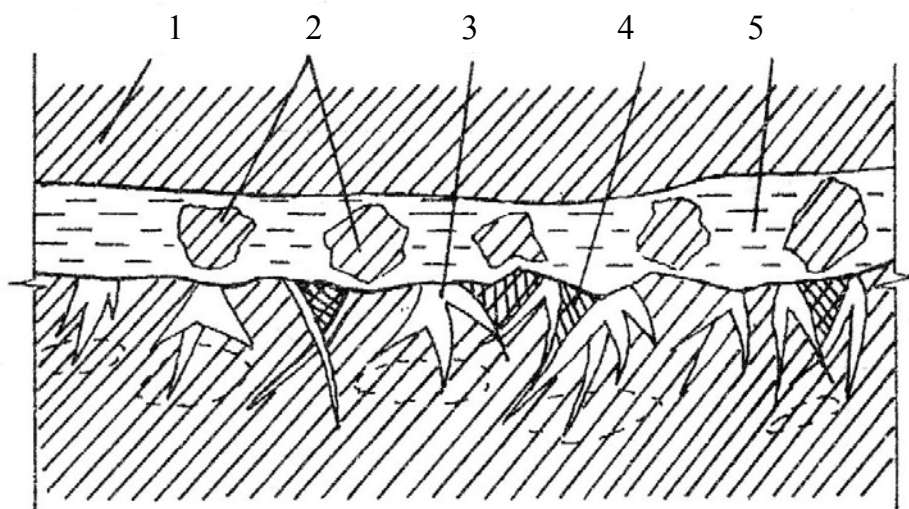


Рис.4.6. Модель шлифования свободным абразивом:

1 – шлифовальный круг; 2 – зерна абразива; 3 – конические трещины;
4 – выколки; 5 – суспензия

Шлифование происходит в основном вследствие образования ударных трещин. При пересечении конических ударных трещин образуются выколки 4, которые отрываются от поверхности пластины и удаляются вместе с отработанной абразивной суспензией 5. Поэтому шлифованная свободным абразивом поверхность полупроводникового материала имеет вид хаотически расположенных впадин и выступов. На ней отсутствуют риски, если абразивный материал был предварительно классифицирован, в отличие от покры-

той сеткой рисунок шлифованной инструментом со связанным абразивом поверхности.

Глубина рельефного и трещиноватого нарушенных слоев (рис. 4.7) зависит от твердости и размера абразивных зерен. Существуют эмпирические зависимости, согласно которым $d_1 = k_1 \cdot D$, $d_2 = k_2 \cdot D$, где D – средний статистический диаметр зерна абразива. Значения коэффициентов k_1 и k_2 зависят от условий обработки даже для одного типа абразива. В среднем для кремния их значения находятся в пределах 0,5 – 1,5. Обычно выполняется и другое эмпирическое соотношение $d_2 = 4 \cdot d_1$. На рис. 4.8 показана зависимость суммарной глубины нарушенного слоя от размера зерен абразива для германия и кремния.

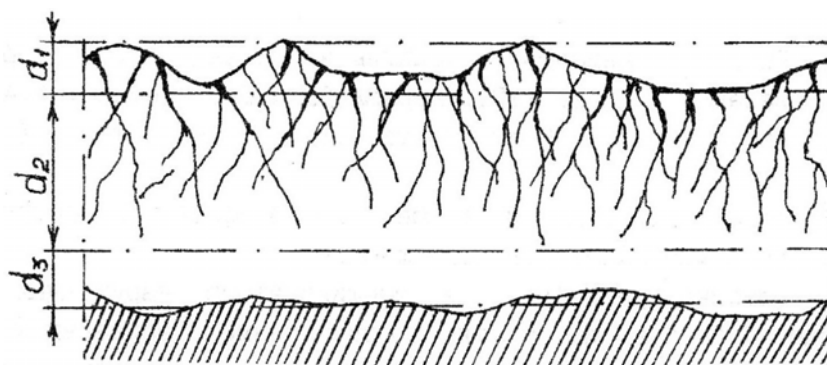


Рис. 4.7. Структура нарушенного слоя: d_1 – рельефный слой; d_2 – трещиноватый слой; d_3 – напряженный слой

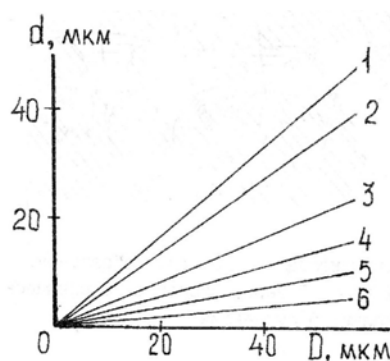


Рис. 4.8. Зависимость толщины нарушенного слоя d от размера зерен абразива D : 1, 2, 3 – германий; 4, 5, 6 – кремний; 1, 4 – плоскость (100); 2, 5 – плоскость (111); 3, 6 – плоскость (110)

Шлифование можно вести сухим абразивом, но в технологии, как правило, применяют абразивные суспензии или пасты. Пасты по консистенции значительно гуще суспензий, производительность их выше, расход меньше. Однако с помощью суспензий легче удалять продукты обработки, отводить тепло, они более текучи. Роль дисперсионной жидкости сводится к эффекту

Ребиндера, который заключается в затекании жидкости в микротрещины и расклинивании последних.

Для шлифования полупроводников используются твердые плоские диски из чугуна, стали, меди, латуни или стекла и абразивные микропорошки с крупностью зерна от 28 до 3 мкм различных марок. В промышленности чаще всего используется следующий порядок шлифования ([рис. 4.9](#)).

В зависимости от используемого оборудования можно обрабатывать пластины с одной стороны и с двух.

При одностороннем шлифовании ([рис. 4.10](#)) пластины 4 с помощью специальных клеящих веществ укрепляют на оправке-планшайбе 3. Пластины находятся в контакте с поверхностью шлифовального диска 5, на который непрерывно подается абразивная суспензия из дозатора 1. При вращении диска планшайбы с пластинами также вращаются вокруг своих осей в направляющих рамках 6 и пластины описывают сложные траектории по поверхности шлифовального круга.

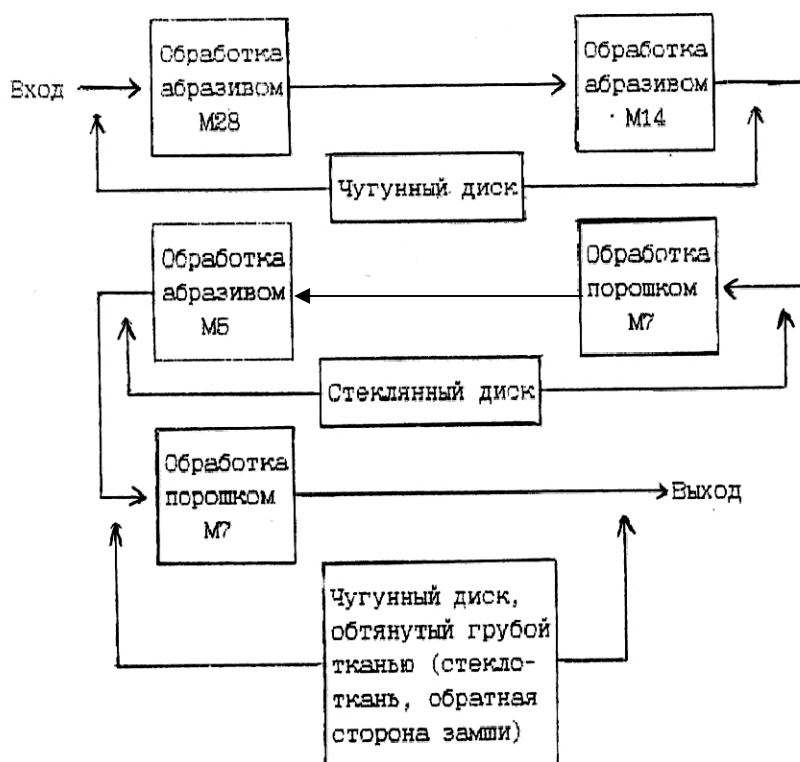


Рис. 4.9. Типовая схема шлифования полупроводников свободным абразивом

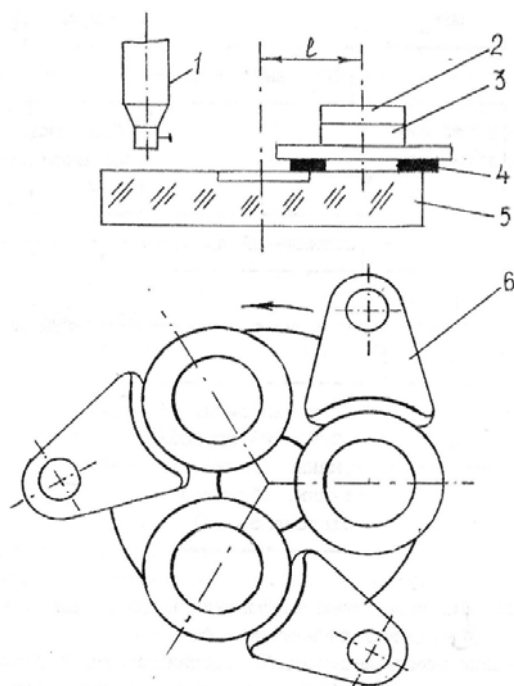


Рис. 4.10. Схема одностороннего шлифования свободным абразивом:

1 – дозатор абразивной суспензии; 2 – калиброванные грузы; 3 – оправка-планшайба;
4 – полупроводниковые пластины; 5 – шлифовальный диск; 6 – держатель

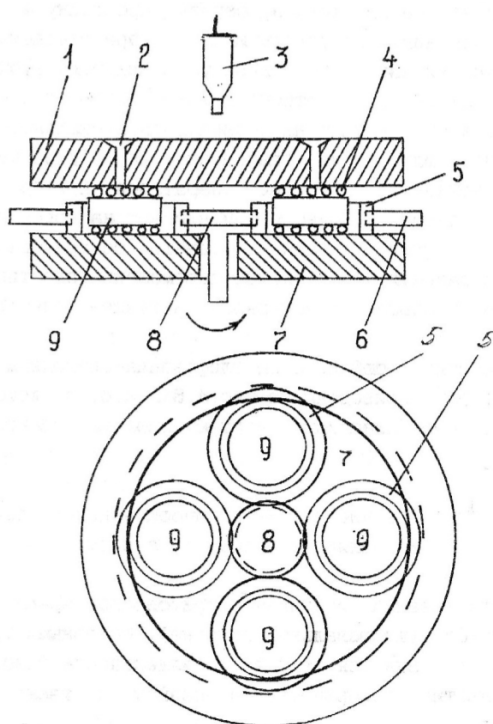


Рис.4.11. Схема двухстороннего шлифования свободным абразивом: 1 – верхний шлифовальник; 2 – отверстие для поступления абразивной суспензии в зону обработки; 3 – дозатор подачи суспензии; 4 – прослойка абразивной суспензии; 5 – зубчатое кольцо-сепаратор; 6 – периферийное зубчатое колесо; 7 – нижний шлифовальник; 8 – центральная шестерня; 9 – пластина из кремния

При двухстороннем шлифовании (рис. 4.11) подаваемая на верхний шлифовальный 1 суспензия через отверстия 2 равномерно окружает все пластины 9, образуя прослойку 4 между нижним 7 и верхним 1 шлифовальниками и обрабатываемыми поверхностями.

На нижний шлифовальный устанавливают зубчатые кольца – сепараторы 5, 6, которые должны иметь определенный допуск по толщине, а толщина должна быть несколько меньше требуемой после шлифования толщины пластин. Обрабатываемые пластины укладывают в отверстия сепараторов. При вращении верхний шлифовальный свободно устанавливают на поверхности пластин. Движение шлифовальника передается сепараторам. Чем сложнее в обеих схемах перемещение пластин, тем достигается большая равномерность и лучшее качество их обработки.

Особенностью шлифования свободным абразивом, схемы которого приведены на рис. 4.10 и рис. 4.11, является то, что обрабатываемые пластины совершают сложную траекторию движения.

4.7.3. Оборудование и технологические приемы при шлифовании свободным абразивом

При шлифовании используют три способа крепления пластин на планшайбе (шлифовальной головке). Основными требованиями к креплению является строгая параллельность базовой поверхности пластин поверхности планшайбы, а также надежность крепления.

Приклеивание пластин к планшайбе заключается в последовательном нанесении на нагретую планшайбу клеящего вещества, прижатии к ней полупроводниковых пластин и охлаждения блока с пластинами. Используемое клеящее вещество не должно размягчаться под действием тепла, выделяемого при обработке. Прочность наносимого слоя должна быть достаточной, чтобы противостоять воздействию сил реакции. Коэффициент линейного расширения клеящего вещества должен быть максимально приближен к коэффициентам линейного расширения полупроводниковых пластин и материала планшайбы. В расплавленном состоянии клеящее вещество должно обладать текучестью, обеспечивающей минимальную толщину слоя в твердом состоянии. Оно должно хорошо растворяться в воде или органических растворителях, но не в дисперсионной среде абразивных суспензий или паст. Этим требованиям удовлетворяют нитрозмаль НЦ-25, воско-канифольные мастики (20 % воска и 80 % канифоли). Широко применяется мастика следующего состава:

канифоль сосновая марки А (ГОСТ 19113–84) – 500 г;

масло трансформаторное ТК (ГОСТ 982–80) или Т-1500 (ТУ 38.101-890-81) – 60 мл;

спирт изопропиловый (ТУ а6-09-402–87) – 1300 мл.

При приготовлении мастики в емкость с 500 г канифоли вливают 80 мл масла и разогревают до расплавления канифоли. Расплав тщательно переме-

шивают до однородной массы и остужают до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем вливают изопропиловый спирт и, фильтруя через два слоя капроновой ткани, разливают в потребительскую тару. Срок хранения мастики не более 5 суток.

Перед нанесением клеящего слоя с планшайб тщательно смывают абразивную суспензию водой с использованием моющих средств и обезжиривают тампоном, смоченным в бензине или спирте. После этого лекальной линейкой на просвет проверяют плоскость базовой поверхности планшайбы. Если износ планшайб превышает допустимое значение, осуществляют их правку свободным абразивом. Планшайбу размечают карандашом на секторы по количеству размещаемых на них пластин. Чем плотнее будут упакованы пластины на планшайбе, тем меньшее количество сколов будет по краям пластины. Затем планшайбу нагревают до температуры, несколько превышающей температуру размягчения клеящего вещества, и наносят его на боковую поверхность через двойной слой ткани (марли, капрона и др.). Нанесенный слой должен быть сплошным, без разрывов и достаточно равномерным. На слое располагают пластины, отступая от края планшайбы не менее 2 мм. Разброс по толщине каждой пластины не должен превышать 5–10 мкм, в противном случае они обрабатываются с недопустимой непараллельностью сторон. Пластины, укладываемые на одну планшайбу, не должны различаться более чем на 2,5 мкм. Соприкосновение пластин не допускается. Прижатие пластин лучше осуществлять через систему чередующихся мягких и жестких прокладок (2 слоя фильтровальной бумаги и пенополиуретана), что обеспечивает равномерное распределение нагрузки по поверхности пластин, создавая под ней клеящий слой одинаковой толщины. Отсутствие клеящего вещества под кромкой пластины приводит к образованию сколов, а пустоты под центральной частью – к появлению других деформаций в процессе шлифования и погрешностям геометрической формы. Прижимное усилие составляет $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$, т. е. 4 кгс/см^2 и сохраняется до охлаждения планшайбы до комнатной температуры. Остатки клеящего вещества с планшайб и пластин перед шлифованием снимают ватным тампоном, смоченным в растворителе клеящего вещества. В качестве растворителя используют толуол, бензин, уайт-спирит, этиловый или изопропиловый спирты, ацетон и др.

Вакуумное крепление пластин осуществляется с помощью специальной головки с полостями, соединенными с вакуумной системой. Из полости постоянно откачивают воздух, в результате чего пластины надежно прижимаются к головке за счет атмосферного давления. Погрешности базирования в этом случае ниже, чем при приклеивании, так как под пластиной нет слоя клеящего вещества. Однако вакуумное крепление пластин сложно и оправдывает себя при обработке больших партий пластин одного размера за счет их быстрого съема и закрепления.

Полупроводниковая промышленность для обработки пластин оснащена широким парком станков. Так, для одностороннего шлифования свободным абразивом с приклеиванием пластин используются станки типов; ЗШП-

350М, 4ПД-200, Ш-416, ЖК 14-09, В1М3105000 и др., а вакуумное крепление подложек возможно для станков КЗА 940, 3813В, 3927 и др. Двухстороннее шлифование с использованием сепараторов для крепления пластин реализуется в станках типов БШП-350М, 4ПД-200, СЩД-150 и др.

Общим для всех типов станков является наличие одного или нескольких шпинделей, на которых закрепляются съемные шлифовальные диски, система регулирования скоростей вращения шлифовальщиков, изменение давления обрабатываемых пластин на поверхность шлифовальника, дозирование подачи абразивных суспензий в зону обработки.

Перед обработкой станки настраивают. Для этого лекальной линейкой на просвет или специальной линейкой, снабженной тремя индикаторными головками, контролируют неплоскостность рабочей поверхности шлифовальника по трем его диаметрам, расположенным под углом 60°. Если отклонение профиля превышает 16 мкм, поверхность диска подшлифовывают (правят) чугунными кольцевыми притирами, устанавливаемыми вместо планшайб или сепараторов с обильной подачей абразивной суспензии микророшков карбида кремния с зернистостью 60/40, 50/40 и значительными давлениями на них. Правка занимает по времени 10–20 минут в зависимости от степени износа.

Шероховатость чугунных шлифовальников должна находиться в пределах от 0,63 до 0,16 мкм. Кроме того, эти шлифовальники должны быть снабжены спиральными канавками для отвода шлама (отходов). Шлифовальники для тонкой доводки пластин из стекла, меди изготавливают с шероховатостью 0,16–0,04 мкм и гладкими без канавок поверхностями.

Режимы шлифования подбирают экспериментально. Скорости вращения шлифовальных дисков лежат в пределах от 25 до 120 об/мин, удельные давления составляют сотые, иногда десятые доли Н/см². Например, давление на одну пластину диаметром 100 мм составляет 20–21 кг.

4.7.4. Приготовление суспензий для шлифования

При шлифовании полупроводниковых материалов свободным абразивом наибольшее распространение получили порошки карбида бора (ГОСТ 5744–85) – КБ, карбида кремния черного – КЧ (ТУ 2-036-972–85), карбида кремния зеленого – КЗМ (ГОСТ 26327–84), электрокорунда белого – ЭБ (ТУ 2-036-913–82), синтетического алмаза – АС и др.

Для шлифования используют шлифпорошки зернистостью от М28 до М3. Данные порошки по стандартам имеют отклонение зернового состава от основной фракции, т. е., например, шлифпорошок М28 с величиной зерна 25 мкм может содержать до единиц процентов как крупной, так и мелкой фракций. Наличие крупных частиц в абразивных суспензиях может вызвать появление царапин на шлифованных пластинах, поэтому перед пригото-

нием суспензий проводят гидравлическую классификацию зерен порошка. Гидроклассификация основана на свойстве оседания в жидкости зерен разных размеров с разной скоростью. Разделение зерен осуществляют осаждением в спокойной жидкости или восходящем потоке. При осаждении зерен скорость их падения возрастает при увеличении массы и снижается при возрастании вязкости и плотности жидкости. Чаще всего осаждение производят в растворе, содержащем 99,9 % воды и 0,1 % жидкого стекла. Добавление в воду жидкого стекла повышает вязкость жидкости и способствует равномерному распределению абразива по всему объему. Гидроклассификацию шлифовального порошка проводят следующим образом. Готовят 5–6%-ную водную суспензию микропорошка. В суспензию вливают жидкое стекло из расчета 1 г на 1 л воды, суспензию перемешивают в течение 3 минут и дают отстояться в течение 5 минут. Затем осуществляют слив через сифон 5/6 объема суспензии (рис. 4.12). Осадок утилизируют. При гидроклассификации одной порции микропорошка проводят не более 20 сливов, добавляя в суспензию через каждые 4 слива жидкое стекло из расчета 0,5 г на 1 л суспензии.

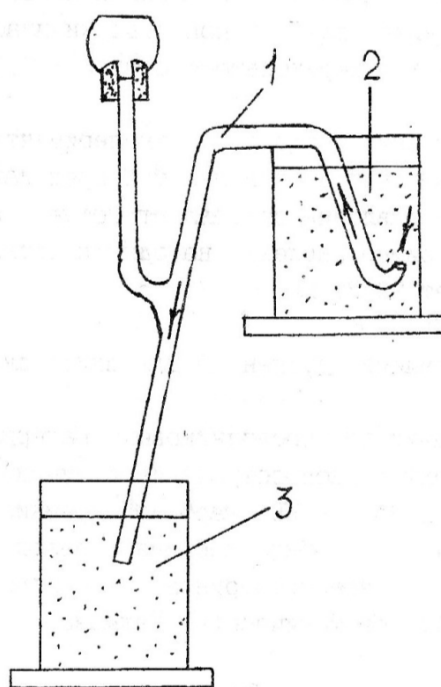


Рис. 4.12. Гидравлическая классификация абразивного порошка методом седиментации: 1 – сифон; 2 – сосуд с исходным порошком; 3 – сосуд с отмученным порошком основной фракции (28 мкм может содержать до единиц процентов как крупной, так и мелкой фракций).

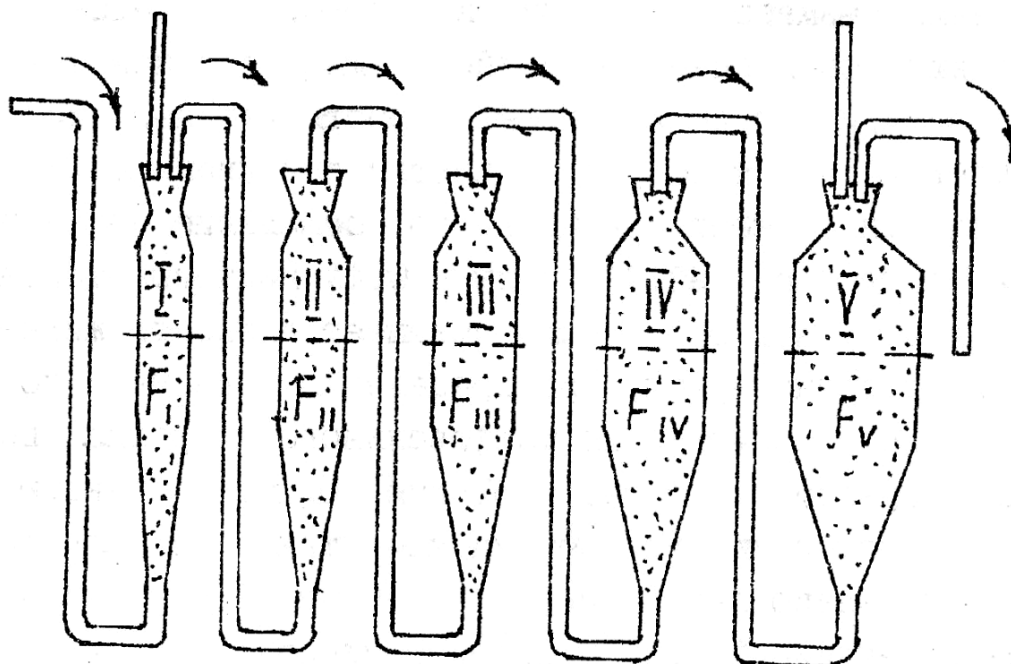


Рис. 4.13. Классификация абразивного порошка в восходящем потоке жидкости (F_I–F_V – площадь сечения сосудов)

При отмучивании можно проводить всего один слив, но при этом можно увеличивать время отстоя суспензии. Время отстоя при классификации, например, электрокорунда для фракций 20, 14, 10 и 5 мкм составляет соответственно 5, 11, 23 и 50 минут.

Разделение зерен в восходящем потоке жидкости основано на использовании разности скоростей восходящего потока и падения зерен в этой жидкости. При определенной скорости потока крупные зерна оседают на дно, а зерна меньших размеров с потоком выносятся в следующий сосуд (рис. 4.13). Регулируя скорость потока в каждом сосуде, осуществляют разделение зерен на несколько фракций. Величину диаметра цилиндрической части сосудов постепенно увеличивают. Проклассифицированный порошок высушивают и готовят на его основе суспензии. Концентрация суспензии составляет $T:Ж = 1:2$ или $1:3$, где Т – твердая фаза (абразив), Ж – жидкая фаза. В качестве жидкости используют дистиллированную или деионизованную воду с добавлением эмульгаторов и веществ, повышающих вязкость (глицерин, этиленгликоль и др.). Чем крупнее абразив, тем больше должна быть вязкость суспензии.

Рассмотрим следующий состав и способ приготовления абразивной суспензии. В 1 л дистиллированной воды растворяют 150 мл глицерина, добавляют 2,5 мл смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ «Аквол-2», ТУ 38.4.01.46–79), перемешивают и засыпают 450 грамм отмученного порошка М1 4.

4.7.5 Шлифование свободным абразивом, уплотненным инерционными силами

Этот метод можно отнести к нетрадиционным методам шлифования плоских поверхностей, так как он не используется в настоящее время в полупроводниковой промышленности при обработке пластин в качестве типового процесса. Метод в основном разрабатывался для обработки деталей сложного профиля в машиностроении, но также может применяться для шлифования полупроводниковых материалов.

На [рис. 4.14](#) показана схема установки, в которой реализован способ обработки поверхности с помощью свободного абразива, уплотненного инерционными силами.

В установке уплотнение свободного абразива производится в барабане 3 путем раскручивания его ротором 2 с лопастями 4. Под действием инерционных сил абразивные частицы суспензии движутся по определенной траектории на периферию барабана, после чего перемешиваются вдоль внутренней поверхности барабана вращающимися лопастями. В нижней части барабана имеется окно 5, через которое часть уплотненного слоя абразива направляется на поверхность обрабатываемой поверхности 1. При этом может двигаться поверхность ([рис. 4.14, а](#)) или осуществляться подача барабана ([рис. 4.14, б](#)).

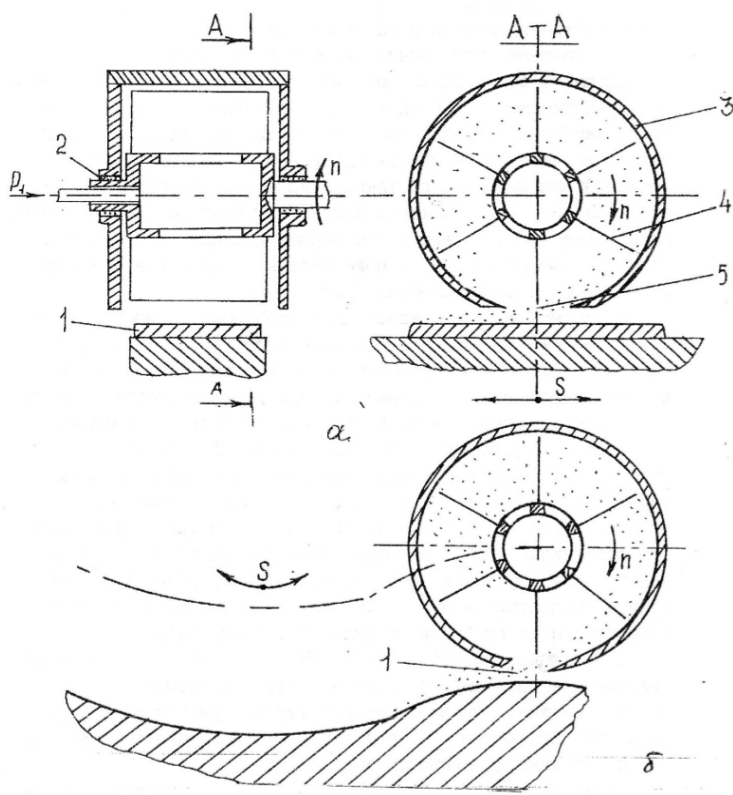


Рис. 4.14. Схема установки для обработки поверхностей изделий свободным абразивом, уплотненным инерционными силами:

а – способ с подачей обрабатываемой детали; *б* – способ с подачей барабана

Качественные характеристики и производительность процесса обработки определяются степенью уплотнения свободного абразива, зазором между рабочим окном и обрабатываемой поверхностью, зернистостью абразива, а также скоростью подачи. Степень уплотнения, в свою очередь, зависит от давления P , с которым абразивная суспензия подается в полость ротора, скорости вращения ротора и количества абразива, покидающего барабан через рабочее окно. Большое влияние оказывают размеры окна и его конструкция на угол атаки и траекторию движения абразивных частиц по обрабатываемой поверхности. В частности, сконструировав окно определенным образом и подобрав режимы обработки, можно добиться обработки сложно-профильных поверхностей с глубиной профиля до 5–10 мм.

В описанном способе обработки так же, как при шлифовании связанным абразивом, интенсивный съем материала происходит за счет резания. Однако вершины зерен абразива не внедряются в обрабатываемую поверхность, их давления хватает лишь для соскабливания микростружки.

Таким образом, при формировании полупроводниковых структур метод перспективен по следующим причинам. Он обладает возможностью одновременной обработки различных видов поверхностей большого количества изделий. Для этого изделия укрепляют на оправках или стойках контейнеров, на которые подают струю с абразивом. Такая обработка исключает необходимость в точном базировании и установке обрабатываемых изделий относительно рабочих органов оборудования. Метод может получить широкое распространение при обработке поверхности глубоких окон в полупроводниковых структурах для последующего осаждения в них различных покрытий.

4.8. Полирование полупроводниковых пластин

4.8.1. Особенности полирования

Механическая обработка поверхностей изделий (шлифование и полирование) связана с перемещением относительно друг друга двух поверхностей: инструмента и изделия, и удалением инструментом слоев материала с обрабатываемой поверхности. Под инструментом в данном случае понимается связанный или свободный абразив. Связанный абразив представляет собой частицы порошка, закрепленные неподвижно в металле, смоле или других связках. Свободным считается абразив, если его зерна могут совершать перекатывающие движения. Здесь не рассматривается жидкостная среда, в которую свободный абразив может быть помещен и в которой он может вести себя не совсем свободно (например, в пастах, т. е. очень вязких жидкостях).

Характерной особенностью при механической обработке свободным и связанным абразивом является то, что возникающее трение локализовано

в местах прикосновения поверхностей частиц абразива с обрабатываемой поверхностью, т. е. оно локализовано в местах соприкосновения абразива с обрабатываемой поверхностью. Для того чтобы осуществить удаление материала связанным абразивом, достаточно внедрить зерна абразива в обрабатываемый материал, например, с помощью прижима инструментами, и начать двигать его относительно обрабатываемой поверхности. При этом чаще всего происходит срезание неровностей поверхностей, их упругая пластинчатая деформация.

Удаление материала с обрабатываемой поверхности свободным абразивом происходит иным способом. Если размер частиц абразива велик (это как, правило, свыше 3–1 мкм), то при перекачивании частицы по поверхности ее кинетической энергии будет достаточно для деформирования поверхности, в результате которой со временем на ней образуются трещины, выколки и т. д. Однако при конечных стадиях обработки материалов используют абразив очень малых размеров (значительно меньше 1 мкм) – ультрадисперсный абразив. Объем и масса таких частиц крайне малы, но зато они обладают развитой поверхностью и, следовательно, химически активны. При создании условий сближения такой частицы с обрабатываемой поверхностью могут возникнуть только адгезионные силы (силы сцепления поверхностей в результате взаимодействия, в частности, сил поля). Поле сил, например, может быть создано зарядом атомов (ионов, молекул), из которых состоит верхний слой контактирующих между собой поверхностей. Если адгезионные силы будут по величине превосходить когезионные (силы сцепления атомов, ионов или молекул внутри объема твердого тела), то возможна ситуация отрыва частиц материала с обрабатываемой поверхности.

Первые два случая съема материала при механической обработке были изложены в предыдущих главах пособия.

Здесь рассмотрим способы удаления материала с обрабатываемой поверхности с помощью свободного абразива малых размеров, который используют исключительно при полировании. Причем будет учтено влияние жидкой среды, в которую помещается свободный абразив в виде порошка.

Назначением полирования является преобразование шероховатой (шлифованной) поверхности изделий в поверхность с очень малой (желательно на уровне атомных размеров) высотой микрорельефа и отсутствием нарушенных приповерхностных слоев.

Полирование полупроводниковых пластин связано с наличием специальных полировальных составов (абразивных или безабразивных) и приспособлений, заставляющих двигаться эти составы по обрабатываемой поверхности. Причем эти приспособления могут касаться обрабатываемой поверхности или не контактировать с ней. В традиционных схемах такие приспособления выполняют в виде стеклянных или металлических пло-

ских дисков, рабочая поверхность которых покрыта достаточно мягкими неметаллическими покрытиями.

При осуществлении процесса полирования с помощью полировальных составов необходимо учитывать комплекс основных факторов ([табл. 4.16](#)). От природы твердых тел зависит их контактное взаимодействие. Промежуточная среда в виде жидкостной основы полировального состава в процессе взаимодействия твердых тел формирует между ними «третье тело», изменяя это взаимодействие, которое будет осуществляться через адсорбированные пленки.

Высокая температура в сочетании с высокими давлениями и скоростями, которые может испытывать абразивная частица, приводят к изменениям свойств поверхностных слоев. Измененный под воздействием перечисленных входных факторов поверхностный слой испытывает при взаимодействии абразива с обрабатываемой поверхностью деформации, которые способствуют накоплению в нем различных дефектов, приводящих к разрушению и удалению слоя материала.

Таблица 4.16

Комплекс факторов при полировании

Входной фактор	Внутренний фактор	Выходной фактор
Природа (структура связи, физические и химические свойства и т. д.) твердой фазы полировального состава и материала обрабатываемой поверхности.	Изменение шероховатости (микрорельефа) обрабатываемой поверхности взаимодействующих твердых тел.	Скорость удаления (съем) материала с обрабатываемой поверхности.
Дисперсионная среда (технологическая жидкость) полировального состава	Изменение свойств адсорбируемых пленок.	Качество обработанной поверхности.
Нагрузка (давление) на полировальник.	Изменение механических свойств.	Расход полировального состава
Скорость относительного движения полировального состава по обрабатываемой поверхности.	Тепловыделение в зоне взаимодействия.	
Температура окружающей среды	Накопление вакансий и дислокаций (дефектов)	

При полировании важно осуществить баланс между скоростью удаления поверхностного слоя и скоростью накопления в нем дефектов, т. е. создать такие условия полирования, которые позволили бы обеспечить бездефектный поверхностный слой в обрабатываемом изделии.

4.8.2. Способы и механизмы полирования

Конечной цели процесса полирования можно добиться либо выглаживанием, либо удалением шероховатого и расположенного под ним дефектного приповерхностного слоя.

В соответствии с «теорией пластической текучести» считают, что верхний микрослой под действием абразива приобретает некоторую пластичность и способен перемещаться. В результате этого движения неровности выравниваются. Данная теория не предъявляет четких требований к форме единичного зерна, но выдвигает на первое место разницу в прочностных характеристиках обрабатываемого и обрабатывающего материалов. Полирование по изложенному механизму приводит к снятию рельефного слоя, оставляя нижележащие дефектные слои. Здесь дискутируется вопрос перемещения поверхностного слоя материала и вклад этого перемещения в результате выглаживания поверхности. Рассматривается возможность либо термопластичного течения под действием достаточно высоких контактных температур, либо пластического деформирования в сравнительно холодном состоянии.

Согласно второй группе гипотез полирование осуществляется посредством удаления поверхностного слоя материала механическим абразивным или химическим способами, либо механическим путем при участии химических факторов, способствующих его интенсификации. В этой группе гипотез дискуссии подвергается способ удаления материала с полируемой поверхности. Изнашивание при полировании многократно изучено экспериментально, и сомнений в его наличии не возникает. Предметом исследований является механизм изнашивания, который может быть произведен либо чисто механическим абразивным путем, либо посредством сорбционного отрыва и захвата, частицами полировального порошка молекулярно малых фрагментов слоя или химическим взаимодействием компонентов полировальной системы. В тех случаях, когда признается возможным одновременное действие двух и более видов изнашивания, обсуждается вклад в процесс полирования каждого из них. Таким образом, задача формирования механизма полирования сводится к выявлению преобладающего в реальных условиях типа и особенностей изнашивания поверхностных слоев и к определению роли возможного в этом процессе выглаживания шероховатости за счет термопластического или коллоидно-химического оттеснения. Фундаментальные проблемы трения и изнашивания изложены в научных изданиях и здесь не приводятся.

4.8.3. Механическое полирование

Механическое полирование связывается с гипотезой абразивного изнашивания, трактующей полирование как шлифование в субмикромасштабе. Предполагается, что внедренные в полировальник мелкие (0,1–5,0 мкм) абразивные частицы срезают микронеровности и тем самым выравнивают поверхность до гладкой полированной. Основным аргументом в пользу abra-

живного механизма служат результаты исследования тонкой структуры полированной поверхности, на которой обнаруживается сетка мелких царапин. Считают, что такие царапины наносятся зернами полировального порошка исключительно за счет абразивного воздействия.

Выбор полировочной ткани, натягиваемой на полировальник, зависит от совместимости ее с используемой абразивной средой. Ткань полировальника должна удерживать своим ворсом частицы абразивного материала в процессе обработки полупроводниковых пластин, быть стойкой к истиранию и иметь низкую стоимость. Обычно для предварительной полировки используют безворсовые тканевые материалы. Ворсистые материалы применяют для окончательной обработки. Доминирующими факторами, влияющими на взаимодействие абразивных составов с обрабатываемой поверхностью, а также на количество удаляемого материала и шероховатость получаемой поверхности, является размер, в некоторых случаях форма частиц и нагрузка на частицы абразива. При этом обработка может происходить как за счет пластической деформации поверхности, так и хрупкого разрушения.

Зависимость критических нагрузок от радиуса частицы абразива, как главных переменных процесса взаимодействия при абразивной обработке, приведена на [рис. 4.15](#).

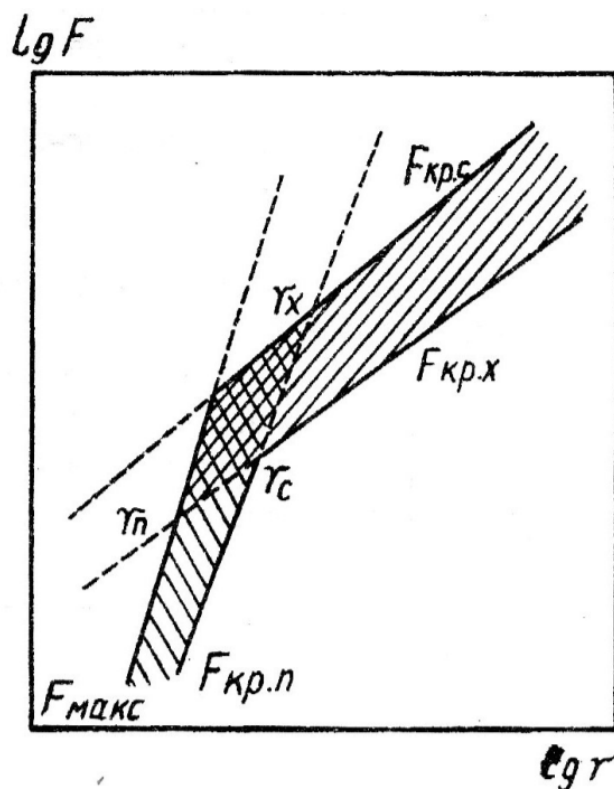


Рис.4.15. Области необратимых изменений в материале под действием абразивной частицы

В заштрихованной области происходят необратимые изменения в обрабатываемом материале под воздействием абразивной частицы – пластическая деформация, разрушение или оба процесса вместе. Частицы с радиусом меньше r_n могут производить только пластическую деформацию материала, а частицы с радиусом, большим r_x , – только хрупкое разрушение. В интервале $r_n - r_x$ возможны как пластическая деформация, так и разрушение. При механическом полировании полупроводниковых пластин в большинстве случаев используют алмаз. Анализ процессов обработки различных неметаллических материалов свидетельствует о том, что алмазное полирование сопровождается пластической деформацией поверхностных слоев даже хрупких материалов при использовании мягких полировальников и мягких абразивных частиц. При полировании кремния на замше величина $r_n = 2-3$ мкм. В поверхностном слое кремния после полирования алмазом зернистостью 2/1 и мельче трещин не обнаружено. Установлено, что для чисто пластической деформации существует критический радиус частиц абразива r_n , выражаемый формулой

$$r_n = k \cdot B \cdot H, \quad (4.6)$$

где k и B – некоторые постоянные величины; H – твердость обрабатываемого материала.

При обработке, когда абразивному зерну усилие передается посредством полировальника, эта формула справедлива, если твердость H_n полировальника больше твердости обрабатываемого материала H . В случае $H_n < H$ в формуле (4.6) должна стоять величина H_n . Следовательно, чтобы обрабатывать полупроводники алмазом большей зернистости, надо уменьшить твердость полировальника. Для оценки возможностей алмазной обработки в табл. 4.17 приведены условия полирования некоторых материалов и даны значения производительности для этих условий.

Таблица 4.17

Условия и производительность
алмазного полирования некоторых монокристаллов

Материал	Зернистость алмаза	Материал полировальника	Смазочно-охлаждающая жидкость	Давление $\cdot 10^{-2}$, кг/мм ²	Производительность, мкм/мин
Сапфир –/–	5/3 1/0	Сукно –/–	Масло часовое	1,5	0,4 0,1
Кремний	1/0	Замша	Спирт	0,06–0,1	0,25
Германий	1/0	Замша	Спирт	0,06–0,08	0,3
Арсенид галлия	1/0	Замша	Спирт	0,06–0,1	0,35

Производительность полирования зависит от состояния полировальника. Так, при полировании первого комплекта пластин N_1 на вновь установленных полировальниках из замши с использованием алмазных паст зернистостью 2/1 производительность составляет 2–3 мкм/мин. В результате приработки замши производительность возрастает до 3–6 мкм/мин. После обработки 5–6 комплектов пластин производительность начинает падать (рис. 4.16). Аналогичная зависимость наблюдается и при работе пастами других зернистостей.

Режимы полирования полупроводниковых пластин подбираются в каждом конкретном случае экспериментально. Но, как правило, вращение полировальника не превышает 30–40 об/мин (на предварительных стадиях полирования допускается давление на пластины 0,0005–0,001 Н/мм²). При уменьшении зернистости абразива скорость вращения полировальника уменьшают, а давление на пластины немного увеличивают или оставляют прежним.

Для обеспечения высокоэффективной механической обработки пластин монокристаллов с алмазной кристаллической решеткой при малой глубине нарушенного слоя полирование производится по замкнутому контуру наименее дефектообразующих направлений. Так, для обеспечения минимальной глубины нарушений обработка поверхности пластины по плоскости (111) должна производиться по замкнутому пятиугольному контуру направлений [110]. Для пластин с ориентацией поверхности (001) можно выбрать два семейства оптимальных направлений, образующих квадрат. Различие по глубине нарушенного слоя и скорости удаления материала при механическом полировании, а также при шлифовании для различных семейств направлений составляет для пластин с ориентацией (111) 30–50 %, с ориентацией (001) – 15–30 % в зависимости от используемого абразива и способа обработки. Например, глубина нарушенного слоя после обработки пластины кремния типа КЭС 0,01 свободным абразивом КЭМ5 по направлениям (110), (112) соответственно составляет 8–9 и 14–15 мкм, а при произвольной обработке это – 9–10 мкм. Скорость съема материала для указанных направлений 1,1; 2,8 мкм/мин соответственно. Различие в скоростях съема тем сильнее, чем меньше размер зерна абразива.

При реализации абразивного изнашивания обрабатываемой поверхности производительность процесса полирования так же, как при шлифовании, увеличивается при росте давления на полировальник. Кроме того, во всех известных случаях производительность шлифования быстро падает по мере съема нарушенного предшествующей обработкой поверхностного слоя. Это особенно хорошо иллюстрируется при обработке стекла. Увеличение скорости относительного движения частиц абразива и обрабатываемой поверхности, т. е. возрастание скорости вращения полировальника, также должно приводить к увеличению съема материала. Правда, увеличение скорости вращения полировальника должно ограничиваться гидродинамическим эффектом. Другими словами, зазор, возникающий при движении между полировальником и обрабатываемой поверхностью, который тем больше, чем меньше давление прижима, выше скорость вращения и энергия смачивания поверхностей жидкостью, должен быть меньше размера зерна полировального порошка.

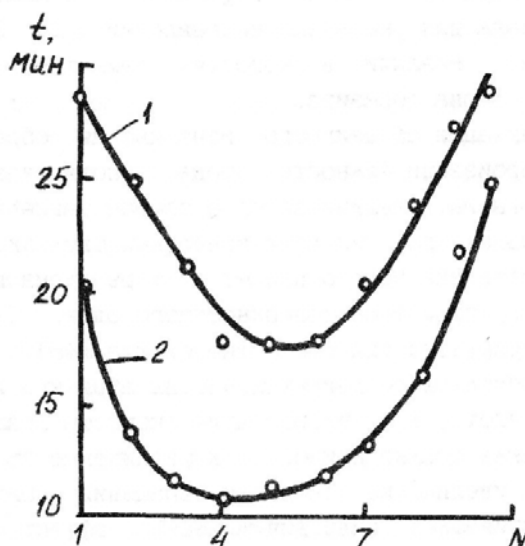


Рис. 4.16. Зависимость времени обработки комплекта пластин (припуск 60 мкм) от числа комплектов N: 1 – для обычной пасты; 2 – для специальной

Сформулируем условия реализации механического полирования:

1. Твердость абразивных частиц должна превосходить твердость обрабатываемого материала.
2. Твердость полировальника должна обеспечивать абразивным зернам режим микрорезания или деформирования обрабатываемой поверхности путем их перекатывания.
3. Кинетические параметры полирования и давления всегда подбирают так, чтобы гидродинамический зазор между полировальником и обрабатываемой поверхностью был меньше размера зерен полировального порошка.
4. Объем и масса полировальной частицы должны быть достаточными для осуществления механической работы по удалению материала с обрабатываемой поверхности.
5. Роль жидкостной основы полировального состава сводится к равномерному распределению зерен порошка по обрабатываемой поверхности и охлаждению зоны контакта.

4.8.4. Основы химического травления полупроводников

Изучение влияния химического взаимодействия полировального состава с обрабатываемой поверхностью полупроводников на процесс удаления вещества не возможен без знания основ химического травления.

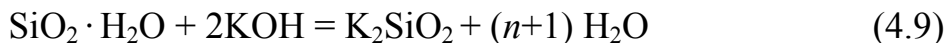
Существует две теории травления полупроводников – химическая и электрохимическая.

Растворение вещества по химическому механизму травления, в частности, это касается и полупроводников, состоит в протекании на его поверхности окислительно-восстановительных реакций. Молекулы химически-

активной среды (травителя) взаимодействуют с поверхностными атомами полупроводника, образуя в травителе продукты химической реакции в виде растворимых в нем комплексов полупроводникового материала. Поэтому активные среды (травители) обычно состоят из окислителя (для образования оксидов), комплексообразователя (для образования растворимых соединений с оксидом), растворителя (для растворения соединений с оксидом), специальных добавок (ускорителей, замедлителей реакций и т. д.).

По концентрации водородных ионов (обозначается pH) все среды делят на нейтральные с $\text{pH} = 7$, кислые с $\text{pH} < 7$, щелочные с $\text{pH} > 7$. При травлении полупроводниковых кристаллов кислыми средами образующиеся при диссоциации кислоты катионы и анионы взаимодействуют с поверхностью кристалла. При этом в результате процессов адсорбции на поверхности появляется слой мономолекулярной толщины. Решающую роль при адсорбции комплексов играет структура адсорбирующей поверхности кристалла, поэтому один и тот же травитель для кристаллографически различно ориентированных поверхностей действует по-разному. Дальнейшая реакция взаимодействия между кристаллом и агрессивной средой будет зависеть только от стабильности и растворимости адсорбированного соединения. Если растворимость адсорбированного соединения мала, то толщина промежуточного слоя растет и процесс травления прекращается. Это наблюдается при действии на кристалл концентрированных кислых сред. При высокой растворимости адсорбированного соединения начинает травиться сам кристалл. Использование щелочных сред приводит к образованию на поверхности полупроводников их оксидов, которые хорошо растворимы в щелочах, или рыхлых с низкой прочностью гидроокисей.

Химическая реакция взаимодействия щелочи с кремнием может быть записана в следующем виде:



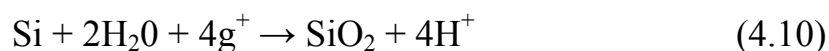
Уравнение (4.7) показывает окисление кремния водой до диоксида, уравнение (4.8) – гидратацию, уравнение (4.9) – образование растворимого силиката K_2SiO_2 .

Скорость растворения кремния зависит от концентрации щелочи. Она максимальна при 1–1,5 моль/л и температуре 100 °С.

При электрохимическом механизме травления поверхность полупроводника представляется энергетически неоднородной, поэтому на ее микроучастках возможно протекание противоположно направленных сопряженных электрохимических реакций: анодной – перехода атомов полупроводника в раствор в виде ионов и катодной – какого-либо восстановительного процес-

са. Суммарная скорость всего процесса в этом случае определяется скоростью наиболее медленной реакции. Анодный процесс связан с разрывом связей кристаллической решетки, а катодный – с выделением дырок. Так, травление с анодным контролем на разных участках происходит с различной скоростью из-за наличия нарушений кристаллической структуры, ослабляющих связи решетки. Поэтому для полирующего (равномерного) травления необходимо подобрать травитель с катодным контролем и полностью подавить способность к селективному травлению.

Проиллюстрируем сказанное на основе травления кремния в смеси азотной и плавиковой кислот ($\text{HNO}_3 : \text{HF} = 1:4,5$). На анодных микроучастках поверхности кремния протекает реакция



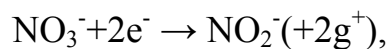
Далее происходит процесс растворения окисла в плавиковой кислоте по реакции



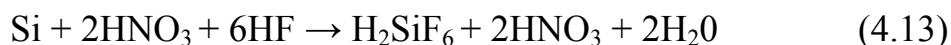
При отсутствии в травителе окислителя, т. е. HNO_3 , единственной сопряженной катодной реакцией будет медленно протекающий процесс выделения водорода



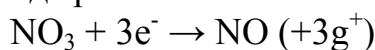
Если в травителе присутствует азотная кислота, то восстановление окислителя происходит с захватом электронов из валентной зоны полупроводника, что равносильно образованию новых дырок непосредственно на поверхности микроэлектрода кремния:



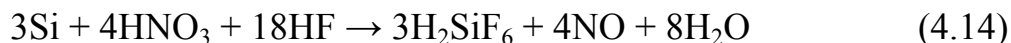
т. е. образуются две дырки (2g^+), которые участвуют в процессе анодного растворения кремния. Полное уравнение реакции в этом случае имеет вид



Однако восстановление HNO_3 на катодных микроучастках Si может происходить и до NO. В этом случае при восстановлении одной молекулы образуется уже не две, а три дырки:



Общее уравнение будет иметь вид



Недостатком статических (когда травитель или подложка неподвижны) режимов химических методов обработки полупроводниковых подложек является неравномерность травления по поверхности подложки. Это объясняется следующими факторами. Во-первых, в статическом режиме концентрация травильного раствора различна для разных участков поверхности. Во-вторых, за счет неровностей (выступы и впадины) поверхности подложки в разных ее частях выделяется неодинаковое количество тепла, что приводит к локальному перегреву отдельных участков подложки и резкому увеличению на них скорости растворения полупроводникового материала. В-третьих, периферийные области подложки (ее краевые части), к которым быстрее поступает свежий травитель, находятся не в одинаковых термодинамических условиях и в результате этого подвергаются более интенсивному травлению. Указанные факторы приводят к резкому ухудшению плоскопараллельности и завалам на краевых участках подложки. Улучшить качество химического полирования можно несколькими способами.

Один из способов – электрохимическая обработка подложек. Суть способа заключается в пропускании через анод-подложку и металлический катод, погруженный в электролит, электрического тока. При этом происходит электролитическое анодное растворение кремния, скорость которого будет зависеть исключительно от плотности анодного тока и не зависеть от факторов, перечисленных при химическом травлении. Однако достаточно сложно подобрать такую плотность тока, которая бы не пассивировала поверхность и не способствовала росту рыхлого аморфного слоя, трудно растворимого в воде. Поэтому чаще всего от статических режимов обработки переходят к динамическим.

Принцип химико-динамической обработки заключается в активном перемешивании травителя непосредственно у поверхности подложки и постоянном вращении подложки в объеме травителя.

Скорость травления полупроводникового материала в первую очередь зависит от скорости удаления продуктов реакции от поверхности подложки и скорости доставки новых порций травильного раствора на границе раздела «подложка – травитель». Перемешивание травителя, безусловно, способствует быстрейшему выравниванию состава травителя по всему объему травильной камеры и, как следствие, приводит к равномерности процесса химической обработки. Химико-динамический процесс обработки подложек позволяет получать поверхность с высокой однородностью по плоскопараллельности, требует меньших затрат времени и реактивов и легче поддается автоматизации.

4.8.5. Химико-механическое полирование

При всех достоинствах химические и электрохимические методы обработки полупроводниковых пластин имеют и существенные недостатки – использование агрессивных сред (травителей, электролитов), загрязняющих обрабатываемые поверхности трудноудаляемыми продуктами реакции.

Поверхность полупроводников после химических и электрохимических методов обладает повышенной активностью, что приводит к появлению на ней окисной пленки. Толщина ее для Si может оставлять 0,07 мкм, для Ge – около 0,02 мкм, для соединений A_3B_5 – до единиц микрон. Работа с агрессивными средами требует определенной осторожности, защиты оборудования от их воздействия. Поэтому ведется поиск методов, которые, взяв положительные качества химических и механических методов обработки, позволят избежать их недостатков. Так, появилась группа методов обработки полупроводниковых подложек под названием химико-механические.

Химико-механическое полирование (ХМП) заключается в совместном воздействии химически менее активной (травящей) среды и механических частиц или полировальника. Однако механизм взаимодействия частиц абразива с обрабатываемой поверхностью при ХМП отличается от абразивного. Вначале на обрабатываемой поверхности образуется промежуточный слой, по свойствам отличный от объема полупроводника, за счет химического действия жидкости травящей среды. Затем этот промежуточный слой удаляют механически или растворяют в среде.

Если удаление происходит за счет механических (твердых или мягких) частиц, равномерно распределенных по среде, то мы имеем дело с абразивной химико-механической полировкой. Удаление промежуточного слоя с помощью полировальника без использования твердой составляющей в травителе реализуется в безабразивном методе химико-механического полирования, который часто называют химико-динамическим методом.

Растворение промежуточного слоя в химически активной среде присуще обоим разновидностям ХМП. Важно соблюдать баланс между скоростью образования промежуточных слоев и их удалением или растворением. При ХМП чаще всего используются щелочные среды, которые, как уже упоминалось, приводят к образованию на поверхности полупроводников их окислов, растворимых в щелочах, или рыхлых с низкой прочностью гидроокисей, которые легко удаляются механически. Величина pH в данном случае играет большую роль. При $pH < 10$ химическая реакция образования щелочных соединений неустойчива и возможен контакт абразива с поверхностью монокристалла полупроводника. В средах с $pH > 13$ характерно появление областей локального вытравливания (ямок). Рекомендуются для финишного полирования среды с $pH = 11,0–13,0$, а для суперфинишного – с $pH = 10,5–11,0$.

При создании щелочных сред в ХМП полупроводниковых пластин широко используют щелочи KOH и NaOH.

В абразивных полирующих составах, помимо химически активной

жидкости, применяют механические частицы микронных порошков оксидов кремния SiO_2 (азросил), циркония ZrO_2 , алюминия Al_2O_3 , алюмосиликаты (цеолиты); силикагель и некоторые другие. Размер частиц таких порошков составляет 0,04–0,12 мкм. Из них приготавливают суспензию (размер частиц до 100 нм.), золи (размер частиц менее 100 нм).

Микротвердость материалов используемых порошков лежит в широких пределах. Однако при этом нужно помнить, что абразивными свойствами частицы порошка должны обладать не по отношению к обрабатываемому полупроводниковому материалу, а по отношению к образующемуся на его поверхности промежуточному слою, микротвердость которого может иметь очень малую величину. Некоторые компоненты составов для ХМП при полировании полупроводников приведены в [табл. 4.18](#).

Таблица 4.18

Компоненты составов
для химико-механического полирования полупроводниковых материалов

Твердая составляющая состава	Жидкая составляющая фаза
Двуокись кремния	Травитель (40%-ная молочная кислота и 60%-ная азотная кислота) Многоатомный спирт (этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин)
Двуокись кремния и двуокись алюминия	Этилендиамин и вода
Двуокись кремния и окись циркония	Этилендиамин и вода
Алмаз диаметром меньше 0,25 мм	Щелочной радикал и вода
Силикат циркония	Гипохлорид натрия, метасиликат натрия, щелочь
Силикагель	Гидрозоль силикагеля
Золи или гели (диаметр частиц 4–200 нм) Амины	
Алюмосиликаты (цеолиты)	Перекись водорода, вода и вещество для катионного обмена (азотнокислая медь или углекислый аммоний)
	Раствор гипохлорида щелочного металла и карбоната щелочного металла

Концентрация порошка в травящей среде невелика. Для финишного полирования используют суспензию и золи концентраций Т:Ж = 1:(10–50), а для суперфинишного – Т:Ж = 1:(50–200).

4.8.6. Бесконтактное полирование

ХМП можно достичь рельефа обрабатываемой поверхности с шероховатостью $R_z = 0,02$ мкм, обладающего высокой чистотой. Однако полное удаление нарушенного приповерхностного слоя является задачей практически неразрешимой. При ХМП, неизбежно связанной с механическим давлением и трением твердой среды полирующих составов и полировальника с обраба-

тываемой поверхностью, всегда присутствует нарушенный слой в виде повышенной плотности дислокаций и остаточных упругонапряженных деформаций. Проблему уменьшения этого нарушенного слоя или его полного удаления можно решить несколькими способами.

Во-первых, избавиться при обработке от влияния механического фактора. Например, убрать полировальник и твердую фазу в полирующих составах, что реализуется методами химического и электрохимического травления полупроводников.

Во-вторых, уменьшить влияние при полировании полупроводниковых подложек механического фактора, совершенствуя свойства полировального полотна или используя бесконтактное полирование. Его отличие заключается в отсутствии контакта полировальника с обрабатываемой поверхностью, находящейся на некотором расстоянии от полировальника. В зазоре между ними помещают полирующий состав, содержащий частицы твердой фазы и химически-активную жидкость или только травитель. Реализация бесконтактного полирования осуществляется способом удерживания поверхности обрабатываемых пластин на некотором расстоянии от полировальника за счет динамического давления, гидродинамической подъемной силы или с помощью магнитов. В методе бесконтактного полирования полировальник должен быть выполнен из легких материалов таким образом, чтобы его можно было удерживать на определенном расстоянии от обрабатываемых пластин. Используют для полировальника винилхлорид, уретановый каучук и др. Показатели обработки зависят от гидростатического давления в зазоре, регулируемого скоростью относительного движения полировальника и поверхностями пластин.

Как и для обычного метода полирования, при бесконтактном методе обработки при увеличении диаметра частиц твердой фазы скорость удаления материала с поверхности возрастает. Скорость удаления кремния с пластин диаметром 76 мм при бесконтактном полировании при скорости вращения полировальника 125 об/мин и давлении 11 кПа составляет 10 и 28 мкм/ч при использовании частиц SiO_2 диаметром 0,03 и 1 мкм соответственно. При этом характеристика качества поверхности на порядок выше, чем при обычном методе ХМП. После бесконтактного полирования кремния коллоидными частицами SiO_2 и амином в пластинах не было обнаружено таких повреждений, как дефекты упаковки, всегда возникающие при обычной обработке. Переход от бесконтактного полирования к контактному частицами SiO_2 диаметром 0,03 мкм дает увеличение шероховатости с 0,001 мкм до 0,004 мкм.

Развитию метода бесконтактного полирования для получения сверхчистой и атомарно гладкой поверхности в настоящее время уделяется большое внимание. Детальное изучение метода показало, что механизм взаимодействия ультрадисперсных частиц твердой составляющей полирующих составов с обрабатываемой поверхностью отличается от механизма взаимодействия при ХМП.

4.8.7. Механохимическое (трибомеханическое) полирование

Получение бесконтактным полированием обработанных поверхностей с малой высотой микронеровностей рельефа, отсутствием механических нарушений в обрабатываемых поверхностных слоях позволило поверить в перспективность механических методов обработки полупроводников на последних стадиях полирования (суперфинише).

При использовании для абразивного полирования ультрадисперсных частиц твердой фазы в нейтральных полирующих составах (с РН среды, близкой к 7) скорость полирования падает при уменьшении величины частиц абразива не линейно, как это наблюдается в области больших величин размеров зерен при одинаковых прочих условиях, а стремится к какому-то пределу. В некоторых случаях при подборе для конкретного полупроводника материала абразива скорость полирования может резко возрасти ([рис. 4.17](#)). Объяснить этот феномен можно с точки зрения трибомеханики.

Раздел физической химии, рассматривающий субмикроскопические и микроскопические процессы, которые протекают при механическом воздействии на структуру ограничивающей поверхности твердых тел, называется трибомеханикой. Зависимость между механическими взаимодействиями и явлениями, происходящими на границе раздела твердых фаз друг с другом, весьма разнообразна и выяснена еще не полностью. Установлено, что механические воздействия (трение, удар) вызывают энергетически-возбужденные состояния взаимодействующих тел. В результате этого твердые тела становятся активированными, т. е. имеющими термодинамически и структурно-нестабильное расположение элементов решетки, и легко вступают во взаимодействие, подобно химическим реакциям. Итак, под механохимическими реакциями будем понимать такие, при которых под действием механических сил протекает химическое взаимодействие между твердыми телами, участвующими в трении или соударении, либо реакции обмена одного или другого тела, участвующего в трении или соударении, с компонентами окружающей их среды.

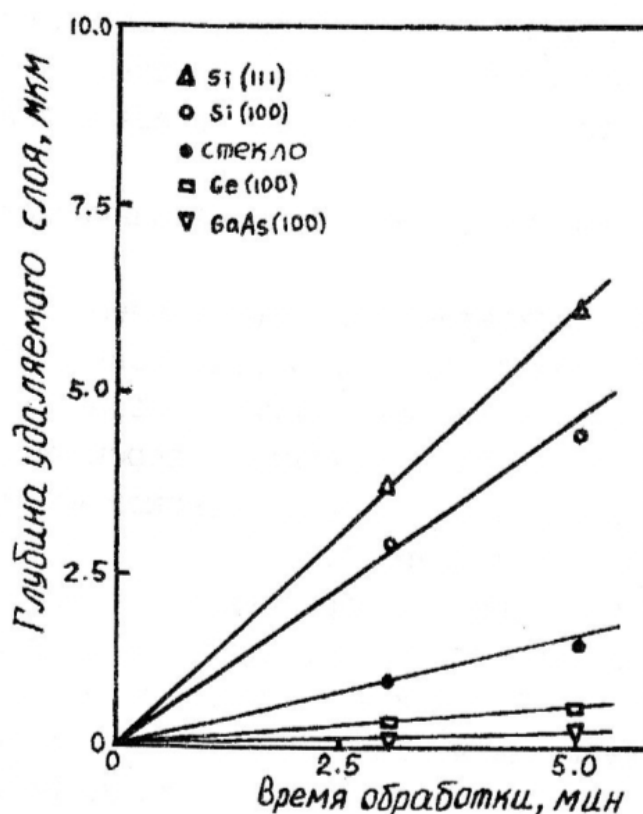


Рис. 4.17. Скорость обработки различных материалов ультрадисперсным порошком

Технически механохимический метод полирования был реализован в работах японских ученых, который получил название эластоэмиссионного метода обработки (ЕЕМ – Elastik emission machining).

Авторы объясняют ЕЕМ следующим образом. Когда два материала различной химической природы вступают в контакт друг с другом, то на границе происходят различные типы взаимодействия, например, сцепление между контактируемыми поверхностями за счет освобождения энергии поверхностных атомов. Если поверхности контактируемых тел разделить, то с определенной вероятностью атомы каждой поверхности будут перемещаться на другую поверхность, т. е. ЕЕМ можно рассмотреть, как механический метод обработки, использующий химическую активность частиц вместо травителя, как в химическом травлении. Важно правильно подобрать травитель, т. е. частицы полирующего состава, которые в большей мере отрывали бы атомы с обрабатываемой поверхности, чем сами их отдавали. Действительно, экспериментально было установлено, что эффективность обработки различных материалов частицами двуокиси циркония (ZrO_2) отличается существенно (рис. 4.18). Если для кремния ориентации (111) скорость полирования велика, то для арсенида галлия ориентации (100) она крайне мала.

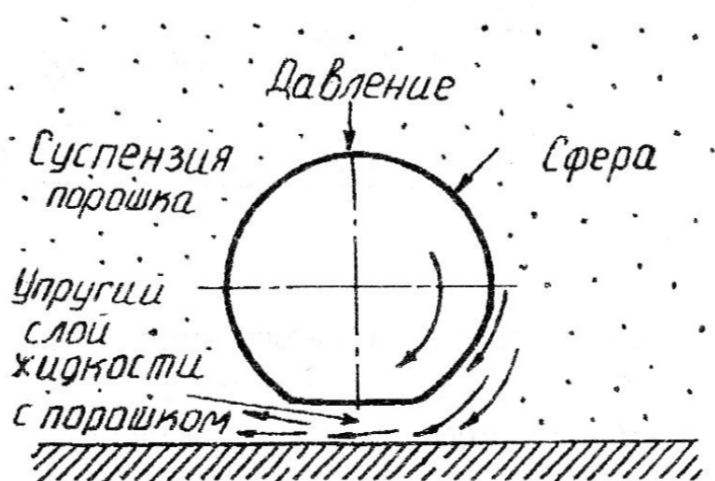


Рис. 4.18. Схема реализации ЕЕМ

Реализуется ЕЕМ следующим образом. Ультрадисперсные частицы, имеющие диаметр много меньше 1,0 мкм, стабилизируются в водной среде. Частицы порошка ускоряются и перемещаются на рабочую поверхность с малой нормальной нагрузкой (рис. 4.18). Когда частицы порошка контактируют с рабочей поверхностью, происходит отщепление атомов поверхности посредством атомного взаимодействия между этими двумя поверхностями. Взаимодействие осуществляется по рабочей площади, ограниченной данной зоной контакта размерами не более 10 нм^2 . В этой зоне отщепляются только те атомы, у которых энергия связи между атомом в поверхностном слое и атомом во втором слое рабочей поверхности уменьшается к границе.

Итак, отщепляется только атом, следовательно, может быть получена геометрически совершенная поверхность. Для исключения различного рода механических повреждений толщину зазора регулируют таким образом, чтобы она была больше величины диаметра частицы. Это достигается изменением скорости вращения сферы и нагрузкой. Сферу изготавливают из полиуретановой резины, учитывая эластичность и стойкость к полирующим составам. Обработка кристаллов Si (111) порошками ZrO_2 зернистостью 0,02 методом ЕЕМ показала, что шероховатость обработки поверхности не превышает 0,5 нм при кристаллографическом совершенстве поверхности. Техническая реализация метода ЕЕМ показана на рис. 4.19.

Аналогичный механизм взаимодействия был отмечен при финишном полировании пластин кремния ультрадисперсным алмазом, полученным детонационным способом. Суть взаимодействия ультрадисперсного абразива с обрабатываемым материалом следующая. Приближение частицы малых размеров к обрабатываемой поверхности при трении, когда в небольшой зоне контакта оба соприкасающихся тела находятся в активном состоянии, вызывает химическое взаимодействие этих тел. Такое взаимодействие возможно только в динамическом режиме. Так как абразивная частица при движении по обрабатываемой поверхности в первую очередь достигает микровыступов ее рельефа, взаимодействие осуществляется по этим микровыступам, снижая

шероховатость обрабатываемой поверхности. Из-за малости размеров частицы кинетической ее энергии недостаточно для осуществления сколь угодно заметных механических повреждений поверхности, в том числе и упругих деформаций. Поэтому приповерхностный напряженный слой будет отсутствовать.

Итак, полирование ультрадисперсными абразивами по своему механизму взаимодействия абразива с обрабатываемой поверхностью кардинально отличается от их традиционного взаимодействия (механического, химического, химико-механического). Отличие состоит в том, что взаимодействие происходит между активированными частицами абразива и поверхности. Активация возможна при трении, т. е. при относительном движении частиц друг относительно друга, что осуществляется при полировании. Активируются частицы обеих трущихся поверхностей, поэтому отрыв атомов возможен с обеих поверхностей. Однако преимущественно будут отрываться атомы с той поверхности, где силы сцепления между ними меньше. Важно подобрать такой абразив, у которого атомы создают более прочную кристаллическую решетку по сравнению с атомами обрабатываемого материала (см. [рис. 4.17](#)). При этом роль дисперсионной среды сводится к транспорту частиц абразива в зону обработки. pH среды не играет никакой роли.

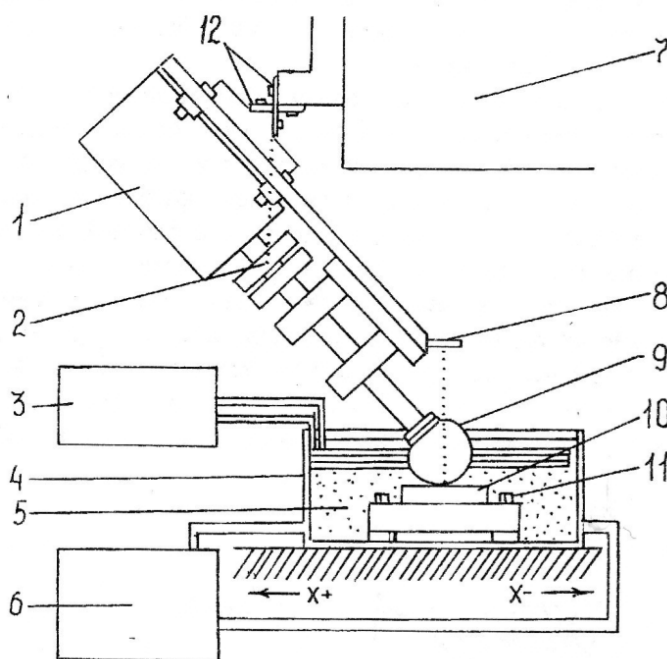


Рис. 4.19. Схема технической реализации метода ЕЕМ: 1 – двигатель; 2 – центрирующее устройство; 3 – термостат; 4 – ванна; 5 – рабочая жидкость; 6 – циркулярный насос; 7 – шпиндель; 8 – регулятор нагрузки; 9 – сфера; 10 – поверхность обрабатываемого изделия; 11 – крепление изделия; 12 – крестообразная пружина

В принципе описанный механизм будет работать не только с ультрадисперсным абразивом. Малые размеры частиц влияют лишь на величину удара об обрабатываемую поверхность и на величину зоны контактирования. Чем мельче частица абразива, тем меньше эти величины и тем более совершенная поверхность образуется при обработке.

4.8.9. Оборудование для полирования

Механическое и химико-механическое полирование можно осуществлять на одном и том же оборудовании, изменяя полирующие составы, режимы обработки, материалы полировальника.

Как правило, механическое полирование используют в начале обработки, называя его предварительным. Чистовую обработку ведут химико-механическим способом. Причем здесь может быть тоже несколько стадий: финишная и суперфинишная.

Для полирования используют станки различных конструкций. Особенностью этих станков является использование стабильных, не колеблющихся в процессе работы жестких полировальников большого размера с принудительным водяным охлаждением. Чаще всего станки имеют 4 планшайбы для крепления пластин с охлаждаемыми кассетами и принудительными приводами. Производительность станков позволяет одновременно обрабатывать 212 пластин диаметром 60 мм или 96 пластин – 70 мм, или 60 пластин – 100 мм. Для односторонней полировки широко применяют полуавтомат Ю1М3.105.004 (рис. 4.20).

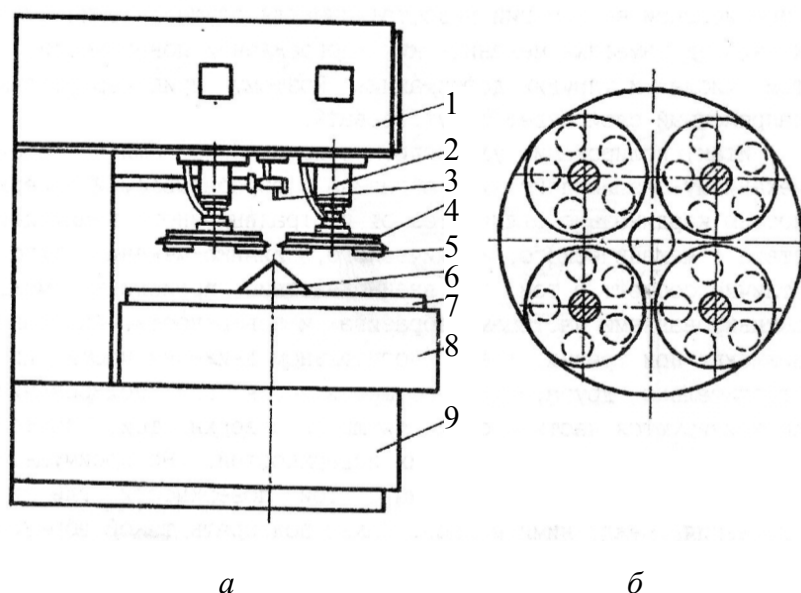


Рис. 4.20. Полуавтомат Ю1М3105.004 (а) и его сечение, перпендикулярное оси шпинделей (б): 1 – корпус; 2 – шпиндель; 3 – дозатор; 4 – блок; 5 – пластины; 6 – рассекатель; 7 – полировальник; 8 – стол; 9 – станина

Станок имеет водоохлаждаемый полировальник 7, установленный на столе 8 и приводимый во вращение двигателем. Привод полировальника размещается в станине 9. На четырех водоохлаждаемых кассетах закрепляются блоки 4 с наклеенными кристаллами (пластинами) 5. При обработке блоки свободно вращаются и прижимаются к полировальнику с помощью расположенных в верхней части корпуса 1 индивидуальных пневмоцилиндров, создающих рабочее давление. Полирующий состав подается из дозатора 3 в центр полировальника и коническим рассекателем 6 равномерно распределяется по его поверхности.

На станке установлены термометр для контроля температуры полирования, система подачи деионизованной воды для промывки пластин и полировальника по окончании полировки.

Станок имеет программное управление, позволяющее менять при обработке давление, время полирования, подачу полирующего состава, охлаждающей или промывающей жидкости. Отработанная суспензия попадает в сборник и затем утилизируется.

Полировальные диски изготавливают из стойких к коррозии металлов или стекла. На диски с помощью пальцев натягивают полировальную основу. Основа полировальника должна быть стойкой к воздействию полирующих составов, действию сдвиговых усилий, иметь однородность свойств; натянутая основа не должна иметь складок, порезов, утолщений, разорванных нитей, бугров и впадин, посторонних включений и других дефектов поверхности. Выбор полировальной основы обусловлен многими факторами: величиной и формой зерна абразива, необходимым качеством обработки, износостойкостью полировальника и т. д. Однако традиционно сложилось, что при любом способе полирования на предварительной стадии используют тканевые безворсовые материалы: мадаполам, сатин, лавсановая ткань, стеклоткань, фланель, батист и т. д.

На заключительных стадиях полирования применяются нетканые материалы: безворсовые (фетр, сукно, винилхлорид, полиуретан, кожа и др.) и ворсовые с различной длиной и плотностью ворса (велюр, замша, полировальное полотно типа «поливел», «политон» и др.).

Стойкость полировальников с натянутыми полировальными основами невелика. Так, батистовый полировальник пригоден в среднем для обработки 20–30 пластин, сатиновый – для 50–70, замшевый – для 100–120, велюровый – для 500–600 пластин.

4.9. Основные направления формирования полировальных составов с заданными свойствами

4.9.1. Дисперсные системы

Под полировальным составом до сих пор мы понимали жидкость той или иной вязкости, в которой равномерно распределен абразив. Известно, что для полирования используется мелко раздробленный абразив, а состав жидкости может быть достаточно сложным. Для правильного понимания и целенаправленного формирования полировальных составов необходим общий подход к их изучению. Таким общим подходом могут стать закономерности, излагаемые в физической, коллоидной химии или химии поверхностных явлений.

Под коллоидным состоянием вещества понимают состояние, в котором вещество находится в высокодисперсном (сильно раздробленном) виде, отдельные его частицы являются не молекулами или атомами, а агрегатами, состоящими из множества молекул или атомов. Таким агрегатам могут быть приписаны все термодинамические свойства фазы. Молекулы среды, в которой диспергированы (распределены) коллоидные частицы, образуют другую фазу. Поэтому в коллоидной химии полировальный состав в простейшем случае будет представлен двумя фазами: жидкой (среда) и твердой (раздробленные частицы абразива).

Следует отметить, что жидкость может состоять в свою очередь также из двух фаз. Например, в сосуд помещены две несмешивающиеся жидкости (вода и органический растворитель). В сосуде будут при интенсивном перемешивании находиться капельки одной жидкости, диспергированные в другой, или, наоборот, в зависимости от соотношения концентраций жидкостей. Однако и здесь присутствуют две фазы – жидкость в жидкости. Наконец, сам абразив представляет собой систему, состоящую из двух фаз: твердые частицы диспергированы в газе (воздухе).

Все описанные три системы фаз (твердая в жидкой, жидкая в жидкой, твердая в газообразной), из которых состоит в общем случае полировальный состав, имеют общее свойство – границу (или поверхность) раздела этих фаз. Следовательно, к этим системам могут быть применены все закономерности коллоидной химии.

Коллоидная химия такие системы называет дисперсными (коллоидными). Любая дисперсная система состоит из дисперсной (раздробленной) фазы и дисперсионной среды. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды различают следующие дисперсные системы: Т/Ж (твердая дисперсная фаза в жидкой дисперсионной среде), Ж/Ж (жидкая дисперсная фаза в жидкой дисперсионной среде), Т/Г (твердая дисперсная

фаза в газовой дисперсионной среде) и т. д. Общая классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз представлена в [табл. 4.19](#).

Таким образом, полировальный состав, как любая дисперсная система, обладает гетерогенностью (многофазностью) и дисперсностью. Считается, что гетерогенность является качественной характеристикой объектов коллоидной химии, указывающей на наличие межфазной поверхности. Дисперсность определяет количество этой поверхности. Дисперсность характеризуется величиной $D = 1/a$, где a – наименьший размер раздробленного тела.

Таблица 4.19

Классификация дисперсной системы
по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, ситаллы, бетон, композиционные материалы, полировальные круги
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбентах, почве, грунтах
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, полировальные, шлифовальные составы, пасты, гели, пульпы
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены
Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, облака
	Газообразная	Г/Г	Коллоидная система не образуется

Часто используют и другую характеристику дисперсности – удельную поверхность $S_{уд}$, определяемую отношением площади межфазной поверхности к объему тела. Все три характеристики связаны между собой: при уменьшении a увеличивается D и $S_{уд}$.

Представленные в [табл. 4.19](#) дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса: свободнодисперсные, в которых дисперсная фаза подвижна, и связнодисперсные системы – системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться.

По размеру дисперсной фазы системы подразделяются на ультрамикроретерогенные (размер частиц a от 10^{-7} до 10^{-5} см, т. е. от 1 до 100 нм), мик-

рогетерогенные (a от 10^{-5} до 10^{-3} см, т. е. от 0,1 до 10 мкм), грубодисперсные (a свыше 10^{-3} см). Как уже упоминалось, к грубодисперсным системам относятся шлифовальные составы. Полировальные составы, как правило, относят к микрогетерогенным системам. Реже используются в качестве полировальных составов ультрадисперсные системы.

При формировании полировальных составов необходимо подходить к ним с точки зрения дисперсных систем типа Т/Ж, вначале изучая свойства и поведение отдельных ее компонентов, а именно твердой фазы, которая, в свою очередь, является дисперсной системой Т/Г, и дисперсионной среды, которая в некоторых случаях может представлять дисперсную систему типа Ж/Ж. Большое значение в описании этих систем имеет превращение поверхностной энергии G_s (произведение поверхностного натяжения σ на площадь поверхности S) в другие ее виды.

4.9.2. Свойства твердой фазы (порошков) и ее подготовка

В качестве твердой фазы полирующих составов используют порошки различных материалов, получаемых как физико-механическими способами (дробление для твердых материалов, распыление – для жидких), так и физико-химическими методами (окисление, восстановление, электролиз, детонация и т. д.).

Дисперсионная среда является сплошной, а дисперсная фаза раздроблена. У порошков дисперсной фазой являются частицы твердого вещества, а дисперсионной средой – воздух (газ).

Грубодисперсные порошки применяют при шлифовке. В полирующих составах используются ультрамикрогетерогенные (коллоидные) и микрогетерогенные системы. В коллоидных системах частицы настолько малы, что вещество, из которого они состоят, практически содержит только поверхностные атомы и молекулы. Такие частицы по сравнению с отдельной молекулой обладают определенным агрегатным состоянием, которого не имеет молекула. В современной литературе ультрамикрогетерогенные системы чаще называют золями (от лат. solution – раствор). Среди них различают твердые золи – системы Т/Т, аэрозоли – золи с газообразной дисперсионной средой и лиозоли – золи с жидкой дисперсионной средой.

Порошки рассматриваются, как осажденные аэрозоли. По форме частицы в порошках подразделяют на равноосные, имеющие приблизительно одинаковые размеры по трем осям; волокнистые, длина которых значительно больше других размеров; и плоские, длина и ширина которых значительно больше толщины. Газообразный характер дисперсионной среды и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел – они обладают определенной текучестью. Текучесть характеризуется скоростью вытекания порошка через калибровочное отверстие размером 1,5–4,0 мм. Текучесть порошка зависит от плотности, размера и формы частиц, состояния их поверхности, влажности и других свойств. Повышение дисперсности

приводит к уменьшению текучести, поэтому удобнее определять насыпную плотность порошков. Под насыпной плотностью понимают массу единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость. Например, насыпная плотность детонационных алмазов составляет 0,01–0,05 г/см³. Помимо сыпучести (текучести), насыпной плотности порошки характеризуются такими свойствами, как удельная поверхность, слипаемость, гигроскопичность, смачиваемость, абразивность, удельное электрическое сопротивление, горючесть, взрываемость.

Удельная поверхность всякой дисперсной системы выражается уравнением

$$S_{\text{уд}} = S_{1,2}/V_1, \quad (4.15)$$

где $S_{1,2}$ – поверхность между фазами 1 и 2; V_1 – объем дисперсной фазы.

Удельная поверхность возрастает при уменьшении размера частиц. Для алмазных частиц размером 2–12 нм удельная поверхность составляет 330–390 м²/г. Удельная поверхность порошков может быть определена либо по адсорбции азота на частицах, либо путем фильтрации жидкости через порошок, либо путем просасывания через него разреженного или неразреженного воздуха,

Удельную по массе поверхность порошка можно определить, зная радиус r его частиц, по формуле

$$S_{\text{уд}} = 3/(r \cdot \rho), \quad (4.16)$$

где ρ – плотность материала частиц.

Слипаемость частиц порошка является следствием агрегативной неустойчивости коллоидных систем. Причины принципиальной неустойчивости коллоидных систем объясняются как с термодинамической, так и кинетической точек зрения. Согласно термодинамике, агрегативная неустойчивость коллоидных систем обусловлена наличием достаточно большой и всегда положительной поверхностной энергии, сосредоточенной на межфазной поверхности. Поскольку поверхностная энергия представляет свободную энергию и так как все системы, обладающие избыточной свободной энергией, неустойчивы, это обуславливает способность коллоидной системы коагулировать. При коагуляции частицы слипаются, межфазная поверхность хотя бы частично исчезает и таким образом уменьшается свободная энергия системы. Принято считать, что устойчивость подобных систем тем меньше, чем больше запас энергии на межфазной поверхности. Если в системе присутствуют стабилизаторы, т. е. вещества, которые способны адсорбироваться и понижать межфазное натяжение, то свободная энергия системы будет понижена и соответственно будет выше ее устойчивость.

Согласно кинетике, неустойчивость или устойчивость коллоидной или микрогетерогенной системы определяется балансом сил, действующих меж-

ду отдельными ее частицами. К таким силам относят силы двух родов: силы сцепления, стремящиеся сблизить частицы, образовать из них агрегат, и силы, отталкивания, препятствующие коагуляции. Силы сцепления имеют ту же природу, что и межмолекулярные (вандерваальсовские) силы. Однако существенно, что силы, действующие между частицами, очень быстро возрастают при сближении поверхности частиц. Силами отталкивания могут быть электрические силы, возникающие в результате избирательной адсорбции межфазной поверхностью одного из ионов электролита, присутствующего в системе. Поскольку частицы дисперсной фазы по своей природе одинаковы и адсорбирует всегда определенный ион, все они приобретают электрический заряд одного и того же знака и будут испытывать взаимное отталкивание, что препятствует сближению их на такие расстояния, где уже могут действовать межмолекулярные силы сцепления. Другой причиной, препятствующей сближению коллоидных частиц, может стать образование на их поверхности сольватной оболочки из молекул среды.

Из сказанного следует, что неустойчивость порошков выражается свойством слипаемости его частиц и определяется величиной энергетического барьера, препятствующего сближению частиц на близкие расстояния.

Высокая гигроскопичность порошков объясняется их капиллярной структурой. Частицы порошка всегда находятся в контакте. Однако площадь контакта очень мала, в порошках имеются каналы и пустоты, которые легко заполняются влагой.

Явления смачивания определяются интенсивностью взаимодействия между молекулами различных веществ. Явление смачивания обычно рассматривают на примере поведения капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость будет растекаться по поверхности или, как говорят, смачивать ее. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не произойдет. На [рис. 4.21](#) изображены капли, образующиеся на твердой поверхности: острый краевой угол ($Q < 90^\circ$), прямой краевой угол ($Q = 90^\circ$), тупой краевой угол ($Q > 90^\circ$). Следует заметить, что краевой угол, образуемый каплей на поверхности твердого тела, всегда измеряют со стороны жидкости.

Измерение осуществляют следующим образом. С помощью пучка света, направленного параллельно поверхности, проектируют боковое изображение на экран. Затем на экране очерчивают контур капли, сидящей на поверхности твердого тела, и через точку, в которой соприкасаются все три фазы (жидкость, твердое тело, воздух), проводят касательную к контуру капли, по углу наклона которой и определяют краевой угол. То или иное смачивание жидкостью поверхности: тела может трактоваться как результат действия сил поверхностного натяжения ([рис. 4.22](#)).

Периметр капли является границей взаимодействия трех сред: жидкости (1), воздуха (2) и твердого тела (3). Эти среды имеют разграничивающие

их поверхности: поверхность «жидкость – воздух» с поверхностным натяжением $\sigma_{1,2}$; поверхность «воздух – твердое тело» с поверхностным натяжением $\sigma_{2,3}$; поверхность «жидкость – твердое тело» с поверхностным натяжением $\sigma_{1,3}$. На [рис. 4.23](#) силы σ обозначены соответствующими векторами. Условие равновесия сил выражается уравнением Юнга:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta. \quad (4.17)$$

Решив это уравнение относительно $\cos \theta$, имеем

$$\cos \theta = (\sigma_{2,3} + \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2}. \quad (4.18)$$

Чем больше угол θ и соответственно меньше $\cos \theta$, тем хуже смачивается поверхность твердого тела. Считают, что если θ тупой, т. е. $\cos \theta < 0$, то по отношению к данной жидкости поверхность плохо смачивается. При $\cos \theta > 0$ (θ остром) поверхность хорошо смачивается.

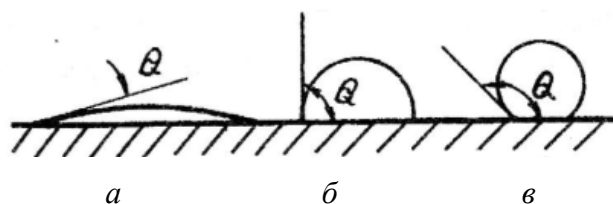


Рис. 4.21. Различные случаи неполного смачивания:
 $a - \theta < 90^\circ$; $б - \theta = 90^\circ$; $в - \theta > 90^\circ$

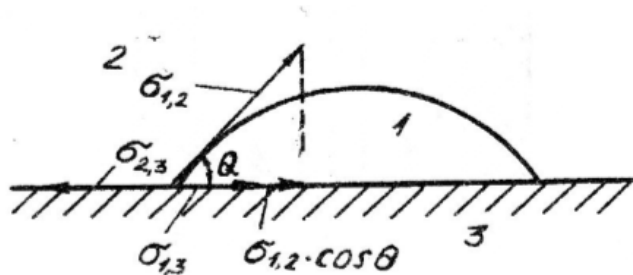


Рис. 4.22. Зависимость между краевым углом и поверхностными натяжениями
 $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,3}$, $\sigma_{1,3}$: 1 – жидкость; 2 – воздух; 3 – твердое тело

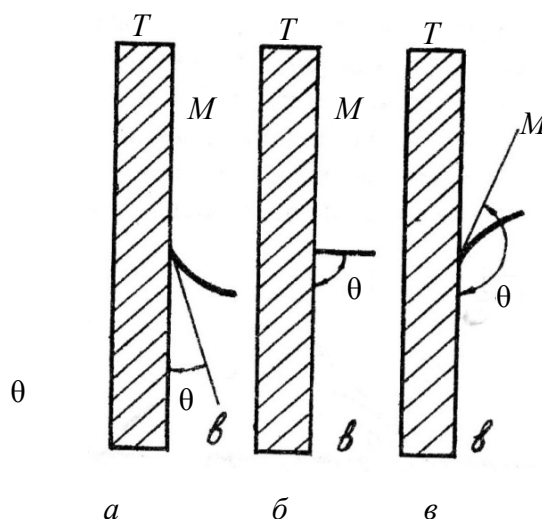


Рис.4.23. Избирательное смачивание ($в$ – вода, M – органическая (масляная) жидкость, T – твердое тело): a – избирательное смачивание водой; $б$ – отсутствие избирательного смачивания; $в$ – избирательное смачивание неполярным углеводородом (масло)

Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует и имеет меньшее поверхностное натяжение). Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сопоставление приводят с водой. Представим себе, что поверхность твердого тела находится в соприкосновении с полярной водой и каким-нибудь неполярным углеводородом, не смешивающимся с водой. В том случае, если краевой угол θ , образуемый со стороны воды, меньше 90° , а значение $\cos \theta > 0$, поверхность называют гидрофильной. К веществам с гидрофильной поверхностью относят кварц, стекло, силикаты, карбонаты, сульфаты окиси и гидроокиси металлов. Если же твердое тело лучше смачивается неполярным углеводородом, т. е. если для воды $\theta > 90^\circ$, а значение $\cos \theta < 0$, поверхность называют гидрофобной, или лиофильной. Гидрофобной поверхностью обладают органические соединения с большим содержанием углеводородных групп, сульфиды металлов и др.

Для улучшения смачивания водой обычно применяют смачиватели – растворимые, хорошо адсорбирующиеся, поверхностно-активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение на границе «твердое тело – жидкость» и одновременно на границе «жидкость – воздух», т. е. понижают $\sigma_{1,3}$ и $\sigma_{1,2}$. Обычно молекулы смачивателей обладают дифильным строением, характерным для всякого ПАВ, и адсорбируются на поверхности воды, ориентируясь углеводородными цепями наружу, благодаря чему на поверхности воды создается как бы пленка углеводорода. Этим объясняется понижение поверхностного натяжения раствора. Примером этих веществ могут служить все мыла, а также неионогенные смачиватели с молекулой дифильного строения.

К смачивателям второго типа относятся сравнительно слабые ПАВ, но молекулы которых в растворах могут сильно гидратироваться. Смачиватели этого типа, адсорбируясь твердым телом, образуют на них тонкие коллоидные пленки, хорошо смачиваемые водой и прочно удерживающие ее на своей поверхности. Кроме улучшения смачиваемости, это вещество обладает и явно выраженным стабилизирующим и эмульгирующим действием. Впрочем, резкой границы между смачивателями обоих типов нет. Очень часто вещество, являясь смачивателем первого типа при малых концентрациях, проявляет особенности смачивателей второго типа при повышении концентрации (обычные мыла).

При улучшении характера поверхности порошков измерение угла смачивания θ затруднительно, поэтому используют другие характеристики процесса смачивания. Например, можно количественно определить калориметрическим методом теплоту смачивания, которая выделяется при погружении твердого вещества в жидкость. Теплоту смачивания обычно относят к единице поверхности или массы смачиваемого вещества и выражают в Дж/м² или Дж/кг. Смачивание твердой поверхности жидкостью приводит к образованию новой фазовой границы «твердое тело – жидкость» и сопровождается уменьшением поверхностной энергии. Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания $q_{\text{см}}^{\text{В}}$ водой больше, чем органическими жидкостями $q_{\text{см}}^{\text{М}}$. Для гидрофобных поверхностей наблюдается обратная зависимость. Обычно измеряют отношение $q_{\text{см}}^{\text{В}}/q_{\text{см}}^{\text{М}} = B$. Величину B называют коэффициентом гидрофильности. Для гидрофильных поверхностей порошков $B > 1$, а для гидрофобных – $B < 1$.

Абразивность полировочных порошков целесообразно оценивать по их полирующей способности, под которой понимают количество материала, сполированного в заданный промежуток времени с образца определенного размера, изготовленного из известного материала в стандартных условиях испытаний.

Дисперсность сухих порошков при размерах частиц свыше 10 мкм определяют ситовым методом. Для частиц порошка меньших размеров применение ситовых методов невозможно. В этом случае чаще всего используют методы седиментационного анализа разбавленных водных суспензий порошка (в некоторых случаях возможно применение ПАВ для неслипаемости частиц).

Седиментацией называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ , среды ρ_0 и вязкостью среды η . Если частицы не сольватированы и оседают отдельно друг от друга, не образуя агрегатов (это возможно в очень разбавленных системах), то по закону Стокса скорость оседания шарообразных частиц с радиусом r имеет вид

$$U = 2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2 / 9\eta. \quad (4.19)$$

Измерив скорость оседания частиц, можно определить радиус частиц:

$$r = \sqrt{9\eta \cdot U / 2q \cdot (\rho - \rho_0)} . \quad (4.20)$$

Скорость оседания частиц измеряют разницей пути, пройденного ими за время τ , т. е. $U = S/\tau$. Величину S удобнее измерять, помещая монодисперсную систему в мерный по высоте цилиндр. Тогда $S = H_1 - H_0$, где H_0 – высота системы в цилиндре в начале отсчета, H_1 – в конце отсчета. В этом случае

$$r = \sqrt{[9\eta \cdot (H_1 - H_0)]/[2q \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \tau]} . \quad (4.21)$$

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации $S_{\text{сед}}$, величина которой определяется как отношение скорости оседания U к ускорению свободного падения:

$$S_{\text{сед}} = U/q = 2r^2(\rho - \rho_0)/2\eta . \quad (4.22)$$

За единицу константы седиментации принят сведберг ($1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$). Для суспензий в маловязких средах $S_{\text{сед}}$ очень велика. Например, для частиц кварца ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) размером 10^{-3} см $S_{\text{сед}}$ в воде ($\eta = 10 \text{ Па}\cdot\text{с}$) равна 325, $\text{МСб} = 0,325 \text{ ГСб}$.

Принцип седиментационного анализа удобно исследовать на примере монодисперсных систем. В монодисперсной системе все частицы осаждаются с одинаковой скоростью. Такую же скорость перемещения имеет граница осветления. Кроме того, концентрация частиц по уменьшающейся высоте столба системы сохраняется постоянной и также с постоянной скоростью увеличивается масса осевших частиц. Если Q – общая масса дисперсной фазы, H_0 – первоначальная высота столба суспензии в цилиндре, то Q/H – масса дисперсной фазы в объеме, приходящемся на единицу высоты столба суспензии. При скорости осаждения частиц U в течение времени τ вещество дисперсной фазы осядет из столба высотой $U \cdot \tau$ и масса осевшего вещества

$$m = Q \cdot U \cdot \tau / H . \quad (4.23)$$

Подставив в уравнение (4.23) из формулы (4.19) значение U и определив τ , получим:

$$r = \sqrt{9H_0 \cdot m / 2q \cdot (\rho - \rho_0) \cdot Q \cdot \tau} . \quad (4.24)$$

Таким образом, зная массу m осевшего осадка за время τ , можно рассчитать размер частицы порошка.

В отличие от поведения частиц в монодисперсных системах частицы в полидисперсных системах осаждаются с разными скоростями, поскольку

они имеют неодинаковые размеры. В основу дисперсионного седиментационного анализа полидисперсных систем положено представление о том, что системы состоят из нескольких фракций, которые можно рассматривать как отдельные монодисперсные системы, для которых справедливы соотношения (4.19), (4.20), (4.21), (4.22), (4.23), (4.24).

График $m = f(\tau)$ называют кривой седиментации. Для монодисперсной системы (рис. 4.24) он представляет собой прямую линию, так как все частицы оседают с одинаковой скоростью.

Точка B отвечает времени полного оседания частиц, и далее масса частиц остается постоянной (горизонтальная прямая).

Кривая седиментации полидисперсных систем состоит из ряда прямых линий (рис. 4.25). Чем меньше размер частицы, тем меньше наклон прямой.

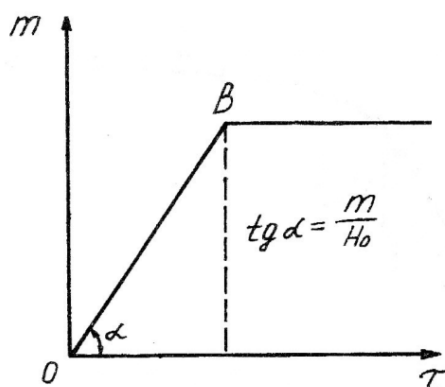


Рис. 4.24. Кривая седиментации монодисперсной системы

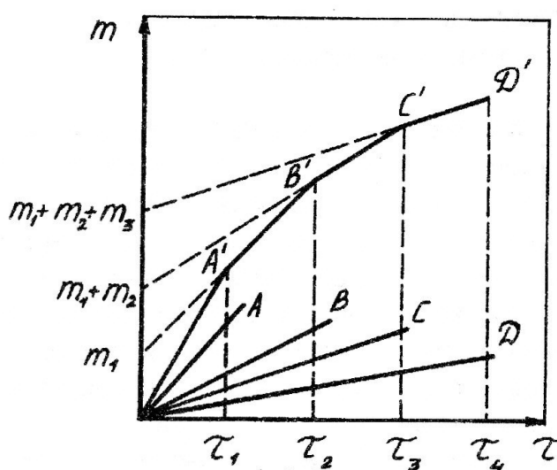


Рис. 4.25. Кривая седиментации полидисперсной системы, состоящей из 4 фракций

Если число фракций велико, то ломаная кривая $A B C D$ переходит в плавную кривую ([рис. 4.26](#)). На кривой [рис. 4.26](#) можно выделить два характерных участка: прямолинейный (до точки A) и криволинейный (от точки A до точки C).

Причина существования прямолинейного участка заключается в том, что до момента оседания всех наиболее крупных частиц накопление осадка происходит за счет оседания частиц всех имеющихся размеров. Так как для частиц любого размера накопление осадка пропорционально времени, то и суммарное накопление осадка за счет оседания частиц всех размеров пропорционально времени, т. е. соответствующая часть графика будет прямолинейна. В момент τ_{\min} , когда самые крупные частицы полностью осядут, скорость накопления осадка dm/dt начнет падать, прямая перейдет в кривую. Зная время τ_{\min} , по формулам (4.21) или (4.24) можно рассчитать радиус самых крупных частиц r_{\max} . Радиус самых мелких частиц r_{\min} определяется по времени τ_{\max} , при котором накопление осадка практически прекращается. Внутри диапазона $\tau_{\max}-\tau_{\min}$ разделение по фракциям осуществляют произвольно, в зависимости от целей исследования.

По результатам обработки кривой седиментации строят кривую распределения, наглядно показывающую содержание в дисперсной системе различных фракций (рис. 4.27).

Фракция, отвечающая максимуму на кривой распределения, называется преимущественной фракцией полидисперсной системы, так как частиц, отвечающих этой фракции, больше всего.

Чем уже интервал радиусов кривой распределения и чем выше ее максимум, тем ближе система к монодисперсной.

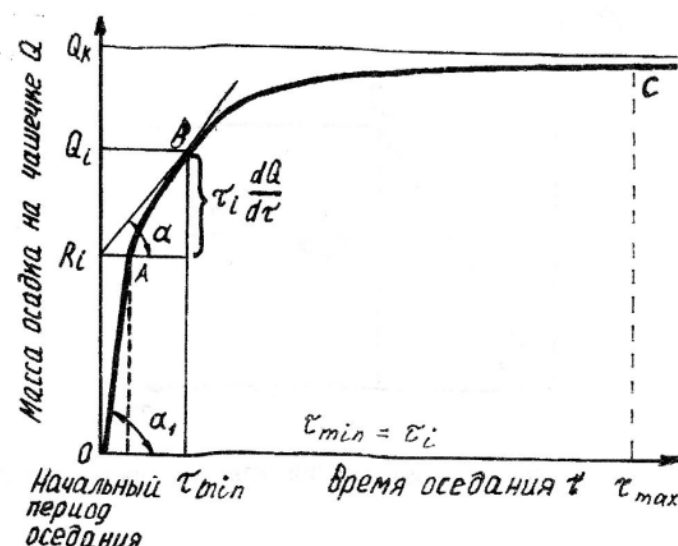


Рис. 4.26. Седиментационная кривая полидисперсной системы, состоящей из множества фракций

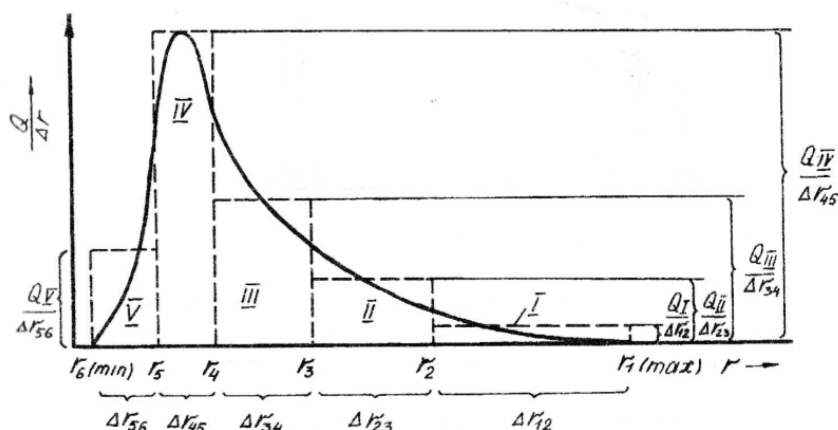


Рис. 4.27. Построение кривой распределения

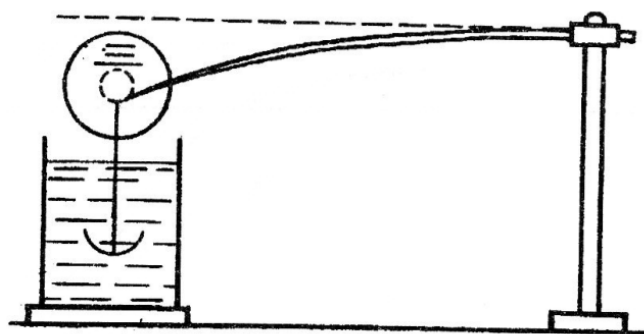


Рис. 4.28. Седиментометр Фигуровского

Известны и применяются на практике различные приборы седиментометры. Например, ряд приборов позволяет проводить анализ по методу накопления осадка на чашечке весов (метод предложен Оденем). Принцип метода состоит в том, что через определенные интервалы времени взвешивают чашку, опущенную в суспензию, и по нарастанию ее массы судят о соотношении различных фракций в суспензии. Роль весов может выполнить упругий стеклянный стержень (например, оттянутый капилляр) с крючком на конце для подвешивания чашки, как в седиментометре Фигуровского ([рис. 4.28](#)). Прогиб стержня под действием силы тяжести накопившегося осадка измеряют с помощью отсчетного микроскопа.

Широкое применение для взвешивания чашки с осадком получили торсионные весы. Схема модели седиментографа НИИОГАЗ с электронной регистрирующей системой представлена на [рис. 4.29](#).

Более простые методы седиментационного анализа основаны на измерении массы или объема осадка, выпавшего в течение определенного промежутка времени. При этом можно измерять объемы осадков, собирающихся на дне сосуда, а затем сушить их и взвешивать. Эти методы неудобны из-за больших затрат времени и малой точности.

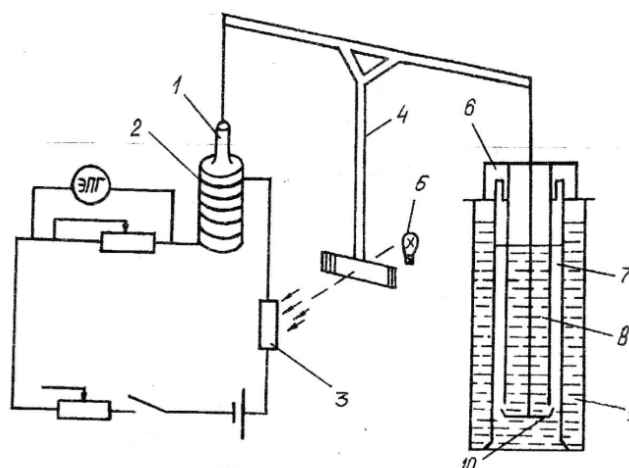


Рис. 4.29. Схема модели седи́ментаграфа НИИОГАЗ: 1 – фоторезистор; 2 – соленоид; 3 – сердечник; 4 – стрелка с диафрагмой; 5 – электролампа; 6 – фигурный фланец; 7 – сосуд для дисперсионной жидкости; 8 – сосуд для анализируемой суспензии; 9 – термостат с дистиллированной водой; 10 – чашка для накопления осадка

Достаточно широко используется пипеточный метод дисперсионного анализа. Он основан на отборе проб фракций с помощью пипетки из градуированного цилиндра с определенной высоты слоя суспензии через установленные промежутки времени ([рис. 4.30](#)). Отобранные пробы фракций высушивают и взвешивают.

Оригинальный метод предложен Вигнером. Он основан на измерении гидростатического давления столба суспензии с помощью сообщающихся сосудов. Если в одно колено этих сосудов помещена суспензия, а в другое – чистая дисперсионная среда или иная жидкость, то высоты уровней суспензии и жидкости будут обратно пропорциональны их плотностям. При оседании частиц суспензии ее плотность уменьшается и соответственно понижается уровень жидкости во втором колене, что позволяет следить за кинетикой процесса седиментации ([рис. 4.31](#)).

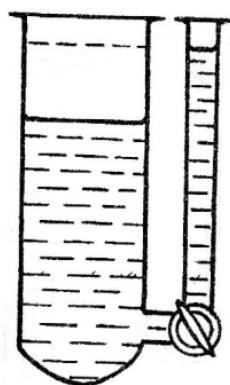


Рис.4.30. Пипеточный прибор для седиментационного анализа



Рис. 4.31. Седиментометр Вигнера

Для осуществления ультрамикрорегетерогенных систем русский ученый

А. В. Думанский в 1922 г. предложил использовать центробежное поле, позволяющее ускорить процесс оседания частиц. Если принять, что частицы имеют сферическую форму и их движение подчиняется закону Стокса, то радиус можно рассчитать по формуле

$$r = \sqrt{9\eta \cdot \ln(x_1/x_0)/2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot \tau}, \quad (4.25)$$

где τ – время действия центробежного поля; $w = 2\pi n$ (n число оборотов в секунду), w – угловая скорость; x – переменный радиус кривизны частиц; x_0 – первоначальный радиус кривизны (радиус кривизны – расстояние от центра вращения до частицы); n , ρ , ρ_0 – постоянные системы, аналогичные обозначению уравнения (4.19).

Центробежное поле создают в специальных устройствах, называемых центрифугами. Принципиальное устройство центрифуги показано на [рис. 4.32](#).

На приводимую в движение ось центрифуги 1 крепится массивный диск, в котором сделаны радиальные вырезы и в них вставлены прочные кюветы 3 с налитой для исследования коллоидной системой. Ротор центрифуги вращается с выбранной скоростью (единицы-десятки тысяч оборотов в минуту). Ротор закрывается кожухом 4. В определенном месте кожуха могут быть сделаны окошки. Под нижним окошком кожуха помещают источник света 5, а над верхним окошком кожуха – фотокамеру 6.

При вращении частицы порошка отбрасываются центробежной силой к периферии. В результате этого в кювете появляется ближе к периферии слой концентрированного золя и ближе к оси вращения – слой осветленной жидкости. По мере центрифугирования первый будет все уменьшаться, а второй – все увеличиваться, пока не установится седиментационное равновесие или пока все частицы не осядут на дно. Фотосъемкой через определенные промежутки времени можно проследить за передвижением границы между двумя этими слоями.

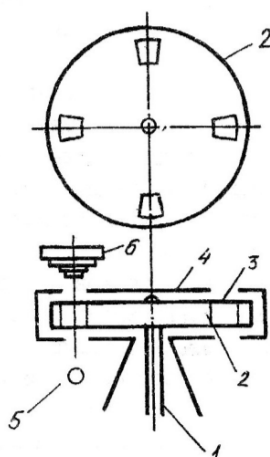


Рис. 4.32. Принципиальное устройство центрифуги: 1 – ось центрифуги; 2 – ротор; 3 – кварцевые кюветы; 4 – кожух; 5 – источник света; 6 – фотокамера

В случае полидисперсной системы четкой границы не образуется. Однако фотометрирование полученных снимков позволяет установить распределение концентраций дисперсной фазы в кюветах.

При исследовании бесцветных и прозрачных зольей перемещение границы или распределение концентраций в кювете приходится определять не с помощью обычных фотоснимков, а наблюдением за коэффициентом преломления в различных местах кюветы.

Рассмотренные свойства порошков позволяют целенаправленно их изучать с целью правильного использования, хранения, подготовки перед приготовлением полировальных составов. Поскольку все полировальные порошки полидисперсны, склонны к агрегатированию в процессе хранения, то работы по подготовке их к приготовлению полировальных составов должны состоять из диспергирования крупных агрегатов частиц порошка и выделения необходимой фракции его частиц. Диспергирование заключается в измельчении образовавшихся агрегатов частиц. Оно может осуществляться самопроизвольно, если порошок помешают в жидкость, по отношению к которой поверхность его частиц очень лиофильна или когда в жидкости присутствует достаточное количество ПАВ. Разрушить агрегаты частиц можно с помощью ультразвуковых колебаний, т. е. колебаний с частотой выше 20 000 Гц. Ультразвуковые колебания можно получить в специальных установках (генераторах) с помощью электрических или магнитострикционных осцилляторов. Первые обеспечивают ультразвуковые волны с частотой до 1 миллиона колебаний в секунду, вторые – до 50 тысяч колебаний в секунду.

Разделение дисперсной системы на фракции можно осуществить также несколькими способами. Для частиц размером до 0,01 мкм – с помощью многократного взмучивания системы и осаждения частиц в течение одного и того же времени, за которое крупная фракция успевает осесть с определенной высоты столба суспензии. Верхний слой суспензии сливают до определенного уровня, и таким образом суспензию освобождают от крупной фракции. Число операций определяется необходимой степенью разделения.

Мелкодисперсные порошки разделяют по фракциям в центрифугах.

4.9.3. Назначение жидкости в процессе полирования

Жидкость в процессах обработки полупроводников играет очень разнообразную роль. Прежде всего она применяется в качестве смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). При низких скоростях обработки и высоких нагрузках использование жидкости способствует значительному снижению коэффициента трения и напряжений сдвига. При высоких скоростях обработки жидкость регулирует тепловой режим, а значит, деформацию обрабатываемых изделий.

В процессах финишной обработки монокристаллов, когда необходимо активно воздействовать на механизмы деформации и разрушения поверхностных слоев как основных процессов, определяющих качество обработки, жидкость вызывает различные формы эффекта Ребиндера. Она, проникая в трещины, имеющиеся в поверхностном слое, оказывает на них расклинивающее действие, способствуя разрушению материала. При этом важное значение имеют вязкость жидкости, угол смачивания θ , поверхностное натяжение σ . Жидкость с минимальным коэффициентом проникновения $K = \sigma \cdot \cos \theta / n$ обеспечивает возможность получения поверхностного слоя с наименьшими дефектами.

Жидкость способствует изменению электрохимических условий в зоне обработки. Доказано, что pH жидкостной среды не одинаково по длине и высоте трещины и влияет на их образование. Микротвердость обрабатываемых материалов также зависит от pH используемой при обработке жидкости, что особенно характерно для химико-механического метода полирования полупроводников.

При абразивном полировании жидкость обеспечивает равномерность подачи абразива в зону обработки. В этом случае полирующий состав, включающий абразив, должен быть устойчив.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Существуют два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационная (кинетическая) и агрегативная. Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т. е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность противостоять агрегации частиц. Дисперсные системы делятся на термодинамически устойчивые, или лиофильные, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации, и термодинамически неустойчивые, или лиофобные.

Представление о седиментационной и агрегативной устойчивости систем дополняют понятием о конденсационной (фазовой) устойчивости. Здесь имеются в виду структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы. Конденсационно устойчивые системы образуют непрочные агрегаты (флокулы), или рыхлые осадки, в которых частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени. Этому способствуют прослойки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы. Агрегаты с такой структурой при соответствующих условиях могут снова распадаться на отдельные частицы. Конденсационно неустойчивые системы характеризуются образо-

ванием агрегатов с прочной структурой. К этому приводят непосредственные фазовые контакты частиц друг с другом, процессы срастания частиц. Такие структуры необратимы.

Полирующие составы, как уже отмечалось, относятся к дисперсным системам типа Т/Ж (дисперсная фаза – частицы абразива, дисперсионная среда – жидкость). При этом могут использоваться при полировании как суспензии (дисперсионная среда – жидкость, дисперсная фаза – частицы размером от единиц микрометров до 100 нм), так и лиозоли (дисперсионная среда – жидкость, дисперсная фаза – частицы твердого вещества размерами менее 100 нм). Концентрированные суспензии называют пастами, а концентрированные лиозоли – гелями. Если дисперсионной средой у лиозолой является вода, то их называют гидрозолями, если органическая жидкость, то – органо-золями или, более конкретно, алкозолями (спирты), этерозолями (эферы) и т. д. Суспензии и лиозоли относятся к свободнодисперсным системам, а гели и пасты – к связнодисперсным, у которых твердая фаза закреплена и не может свободно перемещаться. Естественно, кинетическая устойчивость связнодисперсных систем намного превышает аналогичную характеристику суспензий и лиозолой. Кроме того, суспензии от лиозолой отличаются молекулярно-кинетическими и оптическими свойствами. Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, прохождение света через суспензии не вызывает опалесценции, а проявляется в виде мутности, так как световые лучи преломляются и отражаются частицами суспензии, а не рассеиваются. Часто именно по оптическим свойствам визуально отличают суспензии от лиозолой.

Седиментационная устойчивость суспензий обычно очень мала вследствие крупных размеров частиц и для повышения ее требуются специальные приемы. Устойчивость дисперсных систем обеспечивается как электрическим (образование диффузных или двух электрических слоев вокруг частиц), так и структурно-механическим (снижение поверхностной энергии путем адсорбции и смачивания, расклинивающее давление) факторами. Поэтому к дисперсионной среде можно предъявить следующие требования:

хорошая смачиваемость порошка жидкостью, но нерастворимость порошка в ней;

возможность образовывать лиофильную поверхность раздела твердой и жидкой фаз ПАВ.

Концентрация ПАВ должна быть оптимальной. С одной стороны, ее должно хватить для образования сплошной мантии вокруг частицы, а с другой – необходимо, чтобы эта мантия была монослоем. Толстые слои ПАВ увеличивают размер частиц. Основное назначение ПАВ заключается в понижении поверхностного натяжения жидкостей. Известно, что σ определяется полярностью вещества. Полярность характеризуется интенсивностью молекулярных сил сцепления, которая зависит от момента диполя, поляризуемости и диэлектрической проницаемости. Молекулы, состоящие из одинаковых

атомов (H_2 , O_2 и др.) или многоатомные молекулы (CO_2 , CS_2 , C_4H_6 и др.), характеризующиеся симметричным распределением электронной плотности относительно ядер, являются неполярными. Несимметричные молекулы полярны. В них электрические центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают, т. е. возникает диполь. Момент диполя обуславливает полярность молекулы. Момент диполя определяют измерением диэлектрической проницаемости вещества ϵ . Диэлектрическая проницаемость ϵ – это величина, характеризующая степень уменьшения напряженности электрического поля веществом по сравнению с вакуумом.

В электрическом поле молекулы полярного вещества не только ориентируются по полю, но в них возникает дополнительный (наведенный или индуцированный) момент диполя, который определяет поляризуемость вещества (электронную, атомную, ориентационную). В первом приближении считается, что чем больше разность полярностей фаз (например, Т/Ж или Ж/Ж), тем больше поверхностное натяжение σ на их границе раздела. При уменьшении разности полярности фаз возрастает взаимная растворимость жидкостей.

Все ПАВ полярны и состоят из полярных и неполярных групп. Полярными свойствами обладают группировки: $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-ONO$, $-SO_2OH$, $-CN$, $-SH$, $-CNS$ и др. Эти группировки способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть ПАВ гидрофобна, т. е. молекулы ПАВ дифильны. ПАВ классифицируют по разным признакам. Так, существуют ПАВ водорастворимые к жирорастворимые. По способности молекул диссоциировать на ионы ПАВ подразделяются на два класса: ионогенные (анионоактивные, катионоактивные, амфотерные) и неионогенные.

Как уже упоминалось, в полирующих составах используют преимущественно неионогенные ПАВ. К ним относятся:

1. Одно- и многоатомные спирты ROH и $R(OH)_n$ (например, одноатомные – этиловый, пропиловый, изобутиловый и другие; многоатомные $R(OH)_2$ – этиленгликоль, $R(OH)_3$, глицерин; группа $-CH_2$ обозначена буквой R).
2. Кислоты $RCOOH$.
3. Амины $RNR'R''$.
4. Альдегиды и кетоны $RCHO$ и $RCOR'$.
5. Простые эфиры ROR' .
6. Сложные эфиры одно- и многоатомных спиртов и кислот $RCOOR'$.
7. Амиды кислот $RCON(R'R'')$.
8. Нитросоединения RNO_2 .
9. Сополимеры окиси этилена и пропилена и т. д.

Длина углеводородного радикала R сказывается на поверхностной активности (способности понижать поверхностное натяжение) молекулы. Считается, что увеличение радикала на одну группу CH_2 повышает активность в 3,2 раза. Растворимость ПАВ в неполярных жидкостях возрастает

при увеличении радикала R .

Помимо основной жидкости и в большинстве случаев ПАВ, дисперсионная среда полирующих составов содержит растворенные в ней в небольших количествах функциональные добавки. Добавки используются с целью повышения морозоустойчивости, смываемости, вязкости состава, придания обработанной поверхности специальных свойств (антистатических, водоотталкивающих и др.), увеличения производительности за счет введения химически активных веществ и т. д. В этих случаях важно знать закономерности растворения одних веществ в других или закономерности образования эмульсий, т. е. несмешивающихся жидкостей.

Изложенный материал позволяет при изготовлении полировальных составов целенаправленно осуществлять подбор их составных частей, оптимизировать последовательность введения компонентов в жидкостную основу паст, золь, гелей, суспензий, получать необходимые свойства составов и правильно воздействовать ими на обрабатываемую поверхность.

4.10. Полирующие составы для суперфинишной обработки полупроводников

Полирующие составы относятся к дисперсным системам типа Т/Ж. Приготавливают свободнодисперсные системы (суспензии и золи) и связнодисперсные системы (пасты и гели) для суперфинишного полирования, т. е. применяют исключительно высокодисперсные порошки с размером частиц не более 0,1 мкм.

В качестве абразивов используют тонкие порошки карбидов и двуокисей металлов (титана, циркония, алюминия и др.), нерастворенные фториды, алмазные порошки, высокодисперсные кремнеземы (аэросил, алюмосиликаты и его гели и золи). Существуют алюмосиликатные порошки различных типов:

- алюмосиликатный наполнитель (ТУ 38-60287–73), представляющий порошок состава, мас. %:

SiO_2 – 80–90,

Al_2O_3 – 8–12 ,

NaCO_3 – 1–2;

- алюмосиликат типа цеосил (ТУ 38-101534-75), порошок состава, мас. % :

SiO_2 – 75–78,

Al_2O_3 – 11–13,

Na_2O – 4–9;

- цеолит типа NaA, порошок состава, мас. %:

Na_2O – 43–45,

SiO_2 – 28–32.

Типичная схема приготовления алюмосиликазоля заключается в сле-

дующем. В сосуд из органического стекла, снабженный мешалкой, к 5 л раствора алюмината натрия, концентрация которого в пересчете на Al_2O_3 составляет 0,2 моль/л, приливают со скоростью 0,6–1 л/мин при интенсивном перемешивании 5 л жидкого натриевого стекла, в 1 л которого содержится 1,6 моля SiO_2 . Молярное отношение $SiO_2: Al_2O_3$ в полученном алюмосиликате равно 8, концентрация дисперсной фазы – 6 %.

Алюмосиликат можно получить следующим образом. В аналогичный сосуд к 5 л раствора алюмината натрия, концентрация которого в пересчете на Al_2O_3 – 0,17 моль/л, приливают при интенсивном перемешивании со скоростью 10–3 л/с 5 л раствора поликремниевой кислоты, в одном литре которого содержится 4 моля SiO . Молярное отношение $SiO_2: Al_2O_3$ в полученном силикагеле 23,5, концентрация дисперсной фазы – 12 %.

Одновременно можно приготовить двойной или тройной абразив или абразивный и безабразивный (в качестве наполнителя) порошки. Причем соблюдается следующее правило: чем мягче материал порошка, тем крупнее могут быть его частицы. Например, при использовании в алмазной суспензии графита размеры частиц составляют соответственно 40–120 Å и 200–300 Å. Мягкие порошки выполняют роль демпфера при полировании. Иногда для избежания возникновения царапин частицы абразива «покрывают» упругими оболочками, например, полиэтиленом.

При приготовлении полировальных составов в качестве жидкостной основы применяют воду и органические жидкости: одноатомные спирты (этанол, изопропанол), синтетические жирные кислоты низких фракций, масла.

Ниже приведены примеры нескольких полирующих составов.

Состав 1 (А.с. 957684 Н01 21/306)

1. Дисперсия алмаза	0,03–0,05 вес. %.
2. Аэросил	0,2–0,9.
3. Этиленгликоль	2–5,5.
4. Синтетическое моющее средство	0,1–2,5.
5. Борная кислота	1–9.
6. Этиловый спирт	остальное.

Состав 2 (А.с. 456822 С09G1/02)

0,2–0,4 г алмазного порошка в 1 л этилового спирта.

Состав 3 (А.с. 1781271 С09G1/02)

1. Ультрадисперсный алмаз	5–50 вес. %.
2. ПАВ (синтомид-5)	3–5.
3. Индустриальное масло	остальное.

Состав 4 (А.с. 1813301 Н01 21/02)

1. Ультрадисперсный алмаз с графитным наполнителем	5–20 вес. %.
2. ПАВ (полиоксизтилированный алкила-	

мид)	7–30.
3. Триполифосфат	2–3.
4. Синтетические жирные кислоты C10 – C16	остальное.

Считается, что органические жидкости лучше водной среды смачивают полировальник и большинство абразивных порошков. Однако при использовании одноатомных спиртов необходимо вводить в полирующий состав вещества, препятствующие быстрому испарению спиртов. Так, в состав 1 для этих целей введен двухатомный спирт (этиленгликоль). Применение масел и синтетических жирных кислот приводит к быстрому засаливанию полировальников. По этим причинам предпочтение отдается полированию полупроводников водными составами. Водные полирующие составы приготавливают по двум схемам.

Схема 1: твердая фаза – функциональные добавки – вода.

Схема 2: твердая фаза – вещества, регулирующие pH, – окислитель – функциональные добавки – вода.

Первая схема реализуется в механохимическом методе полирования, вторая – в химико-механическом.

В качестве веществ, регулирующих pH, используют кислоты (винную, молочную, борную и др.) и щелочи (гидроокиси щелочных металлов, этилендиамин, диэтилендиамин, аммиак и др.). Окислителями для полупроводниковых материалов являются перекись водорода, перманганат калия, калий железосинеродистый, хромовый ангидрид и др.

Состав 5 для Si и Ge (А.с. 865069 Н01 21/361)

1. Двуокись кремния	9–16 вес. %.
2. Окись алюминия	0,01–0,7.
3. Двуокись титана	0,01–0,4.
4. Этилендиамин	8–16.
5. Вода	остальное.

Состав 6 для Si и Ge (А.с. 1215552 Н01 221/302)

1. Абразив	2–97 вес. %.
2. Борная кислота	0,5–40.
3. Вода	остальное.

Состав 7 для Si и Ge (А.с. 893084 Н01 21/302)

1. Аэросил	3–5 вес. %.
2. Глицерин	1–10.
3. Перекись водорода	0,3–3
4. Аммиак	0,15–2.
5. Вода	остальное.

В составе 7 аммиак снижает вязкость золя, а глицерин является ПАВ. Вещества, регулирующие pH жидкостной среды и ее окислители, обра-

зуют травители для ХМП (химико-механического полирования). Травителями при ХМП полупроводников являются также оксобромиды калия, натрия, кальция, лития, неорганические кислоты и их смеси, раствор хромового ангидрида, хлорного железа и др.

Состав 8 для п/п A^3B^5 (А.с. 1067981 Н01 21/306)

1. Аэросил	3–5 вес. %.
2. Хлорное железо	0,5–1,5.
3. Соляная кислота	0,5–2,5.
4. Вода	остальное.

Состав 9 для п/п A^3B^5 (А.с. 1228482 С09 6 1/02)

1. 10–60%-ная дисперсная карбоксилорганозросила (абразив)	50–70 вес. %.
2. 25%-ный водный раствор хромового ангидрида	30–50.

Вещества функциональных добавок очень разнообразны. Чаще других используют неионогенные ПАВ для стабилизации суспензий и зольей. Добавляют смачиватели поверхностей полировальников и вещества, снижающие коэффициент трения, например, глицерин, одноатомные спирты (составы 1 и 7). Для улучшения смываемости остатков полирующих составов с обрабатываемых поверхностей изделий дополнительно вводят синтетические моющие средства, карбонат натрия (кальцинированную соду), тринатрийфосфат, полифосфат натрия, триполифосфат (состав 4), хлористый натрий (ограниченно из-за того, что ионы хлора снижают стабильность и устойчивость суспензий и зольей). В качестве антифризов, т. е. веществ, повышающих морозостойкость полирующих составов, используют этиленгликоль, который улучшает растекаемость состава по полировальнику и обрабатываемой поверхности, а также глицерин. Глицерин особенно часто вводят в состав паст для предотвращения их высыхания. В качестве ускорителей процесса полирования полупроводников применяют соли аммония: фтористый аммоний (400 г на 1 л), аммоний углекислый (300 г на 1 л), хлористый аммоний (200 г на 1 л), аммоний иодистый (100 г на 1 л). Ускорители входят в состав травителей или являются их основой.

Состав 10 для Si и Ge (А.с. 811818 С09 G 1/02)

1. Аэросил	1,8–6,0 вес. %.
2. Перекись водорода	0,3–3.
3. Аммоний углекислый	0,2–10.
4. Вода	остальное.

Состав 11 для GaAs (А.с. 1161529 С09 G 1/01)

1. Силикатель (золь двуокиси кремния)	33 вес. %.
2. Хлорид аммония	4,0.
3. Калий железосинеродистый	16.

4. ПАВ (алкамон ОС-2)	0,06.
5. Вода	остальное.

Соли аммония с золями твердой фазы полирующих составов существенно повышают вязкость состава, которая смягчает действие абразива, и, следовательно, улучшают качество обработки.

Пасты и гели характеризуются более высоким процентным содержанием твердой фазы в полирующих составах или же для структурообразования им требуется большее количество высомолекулярных ПАВ.

Для этих целей применяются калиевые, натриевые мыла, стеарины, воски.

Состав 12 для Si и Ge (А .с 293830 С09 G 1/02)

1. Алмазный порошок	2 020 вес, %.
2. Стеарин	30–40.
3. Олениновая кислота	1–10
4. Калиевое мыло	15–20.
5. Этиленгликоль	18–30.
6. ПАВ (ОС-10)	4–10.

4.11. Основные рекомендации по разработке технологической схемы обработки поверхности подложки

Технологическая схема обработки поверхности подложки состоит из двух стадий: шлифования и полирования. Данные стадии могут содержать несколько этапов. Количество этапов, их технологические режимы зависят от разработчика. При этом следует учитывать, что, чем больше этапов, тем меньше должна быть их длительность и «мягче» режимы, например, меньше давление на полировальник, меньше скорость вращения полировальника и т.п. Кроме того, придерживаются следующего правила. Величина зернистости используемого абразива в каждом последующем этапе должна уменьшаться.

Для снижения стоимости обработки подложек, увеличения производительности процесса все этапы следует проводить на одном и том же оборудовании без переключки образцов.

Согласно структуре курсовой работы, изложенной в главе 1 данного учебного пособия, рекомендуется следующий порядок работы.

1. Разработка общей схемы технологического процесса обработки полупроводниковой подложки. Следует обратить внимание на механизмы процессов шлифования и полирования, изложенные в параграфах 4.2, 4.8 (см.: 4.8.1, 4.8.2) данного пособия; на достижение каких параметров подложек они направлены (параграф 4.1 предлагаемого пособия).

2. Разработка этапов типового процесса шлифования подложек. Следует воспользоваться данными, изложенными в параграфе 4.7 данного учебного

пособия.

3. Разработка этапов типового процесса полирования поверхности подложек. Рекомендуется использовать изложенный в параграфах 4.6 (см.: 4.6.3, 4.6.7), 4.8 данного издания теоретический материал.

4. Описать перспективы обработки полупроводниковых подложек. Особое внимание уделить ответу на вопрос «В чем заключается перспективность?». Для выполнения этой части работы рекомендуется воспользоваться материалом, представленным в параграфах 4.5 и 4.6 данного пособия.

При изложении типовых процессов шлифования и полирования должны рассматриваться следующие вопросы, описание которых приведено в данном пособии в соответствующих подразделах:

1. Цели и особенности каждого этапа процесса обработки (параграфы 4.7 и 4.8).

2. Используемые абразивы. Особое внимание уделить выбору материала абразива и обозначению абразива на каждой стадии обработки (параграфы 4.2–4.4).

3. Оборудование. Следует обоснованно выбрать шлифовально-полировочный станок и кратко описать принцип его работы, параграфы 4.7 (см.: 4.7.3) и 4.8 (см.: 4.8.9). Изложить способы крепления подложек к планшайбам (шлифовальным и полировальным головкам), выбрать типы сменных шлифовочных и полировочных столов (параграфы 4.7 и 4.8). При выборе руководствоваться тем, что для шлифования преимущественно используются столы, выполненные из чугуна и сталей, а для полирования – из стекла и стали, на которые натянуты гладкие или ворсистые ткани (ссылка приведена на данное пособие).

4. Способы приготовления суспензий и паст. Следует подобрать и обосновать состав суспензий и паст для каждого этапа обработки. Описать технологию их приготовления. Воспользоваться материалом, изложенным в параграфах 4.7 (см.: 4.7.4), 4.9 и 4.10 предлагаемого пособия. Дополнительно можно использовать материал, представленный в [12].

5. Технологические режимы. Рекомендуется для каждого этапа обработки исследовать длительность процесса, скорости вращения стола и планшайбы с наклеенными подложками, прижимное давление планшайбы к столу. При рассмотрении данных вопросов см. параграфы 4.9 и 4.10 данного издания.

6. Выходные параметры подложек после каждой стадии обработки. Рассмотреть в качестве выходных параметров ориентировочные данные по плоскопараллельности, неплоскостности и шероховатости подложек. Рекомендуется воспользоваться материалом, изложенным в параграфе 4.1 данного пособия.

Для выполнения теоретической части курсовой работы достаточно сведений, представленных в настоящем пособии в главе 4. Дополнительно при более глубокой проработке вопроса изготовления подложек нанoeлектроники можно воспользоваться литературными источниками [13] и [14].

5. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

5.1. Определение материала подложки

5.1.1. Краткие теоретические сведения

Каждая твердая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую ей кристаллическую решетку. Как правило, для сложных веществ фазовый состав отличается от их химического состава. Например, если мы имеем окисленную медь, то химический состав образца будет определяться процентным содержанием меди и кислорода. Фазовый же состав будет оцениваться весовым или молярным содержанием чистой меди и ее возможных оксидов CuO и Cu_2O .

При качественном фазовом анализе необходимо установить, какие фазы присутствуют в образце, а при количественном – найти их процентное содержание.

Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решетка является дифракционной. Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа – Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи; θ – угол под которым наблюдается дифракция; n – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»); λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Если в качестве объекта использовать порошок или мелкокристаллический материал с различным образом ориентированными кристалликами, то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться значением d , а последнее – геометрией кристаллической решетки.

Интегральная интенсивность рефлекса hkl , полученного от плоскостей

с индексами (hkl) в n -м порядке «отражения», причем $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, определяется выражением

$$I_{HKL} = C \cdot L(\theta) \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta), \quad (5.2)$$

где C – общий для всех линий дифрактограммы множитель, зависящий от длины волны излучения; $|P_{HKL}|^2$ – структурный фактор:

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}, \quad (5.3)$$

здесь f_j – атомная амплитуда рассеяния, зависящая от порядкового номера элемента; x_j, y_j, z_j – координаты базисных атомов; P_{HKL} – фактор повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей, дающих одну и ту же дифракционную линию. Он зависит от типа кристаллической решетки и сорта плоскостей; e^{-2M} – температурный фактор; $A(\theta)$ – фактор поглощения, зависящий от исследуемого вещества, длины волны излучения и метода съемки. Интенсивность рефлекса определяется количеством данной фазы. Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина ([рис. 5.1](#))

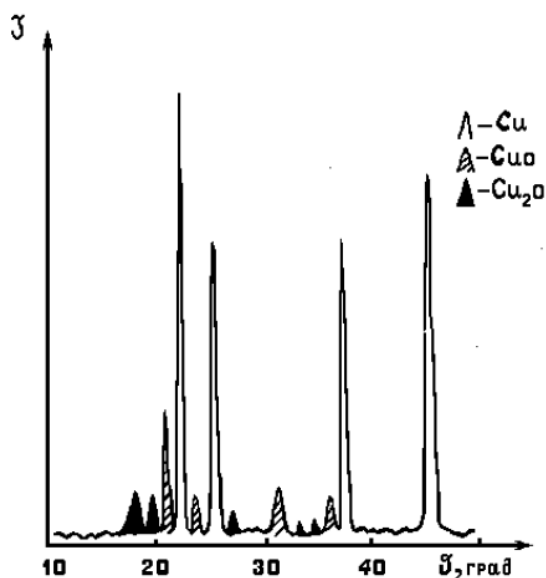


Рис. 5.1. Дифракционная картина

В этом случае дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм всех имеющихся в исследуемом образце фаз. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси. Так, из [рис. 5.1](#) видим, что наиболее интенсивными являются рефлексы Cu, а самыми слабыми – Cu₂O. Следовательно, в исследуемом образце меди содержится значительно больше, чем CuO и Cu₂O.

5.1.2. Методика выполнения качественного фазового анализа

Качественный фазовый анализ вещества можно проводить как в случае, когда предварительно известен химический состав и имеются данные о предполагаемом фазовом составе, так и в случае, когда об образце нет никаких сведений. Чаще всего приходится иметь дело с первой наиболее простой задачей. Об ее решении и будет идти речь ниже. Если известен химический состав и предполагаемый фазовый состав объекта анализа, то для его уточнения необходимо иметь литературные данные о значениях межплоскостных расстояний d/n и относительных интенсивностях рефлексов I_{HKL} для каждой предполагаемой фазы. Такие сведения в настоящее время наиболее полно представлены в «Рентгенометрической картотеке», издаваемой до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Менее полными являются справочники, изданные на русском языке. Если данных о d/n и I_{HKL} предполагаемой фазы в литературе нет, но есть сведения о структурном типе элементарной ячейки и ее параметрах, то нужно теоретически рассчитать дифрактограмму предполагаемой фазы. Если предполагаемая фаза имеется в чистом виде, то можно снять с нее дифрактограмму и экспериментально определить d/n и I_{HKL} . Далее необходимо получить тем или иным экспериментальным методом дифрактограмму исследуемого объекта, а по ней определить d/n и I_{HKL} всех дифракционных максимумов. При этом интенсивность всех рефлексов определяется по отношению к самому сильному, интенсивность которого принимается за 100.

Начинают фазовый анализ с выяснения присутствия одной наиболее вероятной фазы. Для этого справочные данные о d/n и I_{HKL} этой фазы сопоставляют с экспериментальными значениями d/n и I_{HKL} , полученными в результате расчета дифрактограммы. Сопоставление начинают с самых ярких рефлексов (по справочным данным) с учетом возможной погрешности как экспериментальных значений d/n , так и справочных. Если данной фазы в исследуемой смеси мало, то ее даже самые сильные линии будут на суммарной дифрактограмме слабыми, а более слабые (по справочным данным) совсем не появятся. Проверив тщательно правильность отождествления рефлексов данной фазы (с учетом всех факторов, о которых будет идти речь дальше), тем же способом определяют наличие следующих предполагаемых фаз. В большинстве случаев для надежной идентификации фазы достаточно трех или четырех ее наиболее сильных рефлексов. Проведение фазового анализа образца, содержащего несколько фаз, осложняется тем обстоятельством, что рефлекс разных фаз могут накладываться, т. е. один и тот же рефлекс на дифрактограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. В этом случае для надежной идентификации фазы необходимо 7–10 рефлексов. Можно поступить и иначе: увеличить разрешающую способность дифрактограммы, что позволит разделить некоторые рефлексy (редко, когда d/n двух

фаз точно равны).

Далее, если данной фазы содержится очень мало, то ее рефлексы могут вообще не появиться на дифрактограмме или появятся один-два рефлекса. Чтобы убедиться в присутствии этой фазы, необходимо снять дифрактограмму при более высоких значениях общей интенсивности или часть дифрактограммы в тех углах, где находятся эти рефлексы. Фаза может дать слабые рефлексы не только из-за малого ее количества, но также из-за слишком больших размеров ее кристалликов (малое количество последних попадает в «отражающее» положение). В этом случае, чтобы убедиться в присутствии или, напротив, в отсутствии предполагаемой фазы, необходимо либо измельчить образец, либо снять дифрактограмму с вращением образца во время съемки. Мерой чувствительности рентгеновского фазового анализа служит минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточный для определения наличия в образце комплект ее характерных рефлексов. Для разных фаз и разных смесей фаз чувствительность различна. Она тем больше, чем выше «отражательная» способность атомных плоскостей фазы, присутствие которой надо обнаружить, и чем слабее фон дифрактограммы. Существенно и соотношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы. Вещества, сильно рассеивающие рентгеновское излучение, легко обнаружить в слабо рассеивающей смеси. Соединения же легких элементов в смеси с соединениями тяжелых элементов можно обнаружить лишь при их больших содержаниях.

5.1.3. Порядок выполнения качественного фазового анализа материала подложки

1. Ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации рентгеновского дифрактометра ДРОН-4.
2. Отколоть от подложки необходимый для проведения фазового анализа кусок.
3. Совместно с сотрудником, обслуживающим дифрактометр, подобрать необходимый режим съемки и снять дифрактограмму.
4. По дифрактограмме найти положение дифракционных линий, определить для них угол θ .
5. По каталогу ASTM для трех материалов (кремний, германий, арсенид галлия) сделать выводы о фазовом составе материала своей подложки.
6. Если имеются сомнения в сделанных выводах, то предоставляется возможность выбора любого другого метода для определения фазового состава материала подложки. Можно воспользоваться методом химического анализа, изложенным в [11].

5.2. Определение кристаллографической ориентации поверхности подложки и ее кристаллической структуры

5.2.1. Краткие теоретические сведения

В отличие от аморфных тел почти все свойства кристаллических материалов по разным направлениям различны. В частности, при химическом взаимодействии монокристаллов с травителями растворение их граней по разным кристаллографическим направлениям происходит с различными скоростями. Травители для различных полупроводниковых материалов приведены в [табл. 5.1](#).

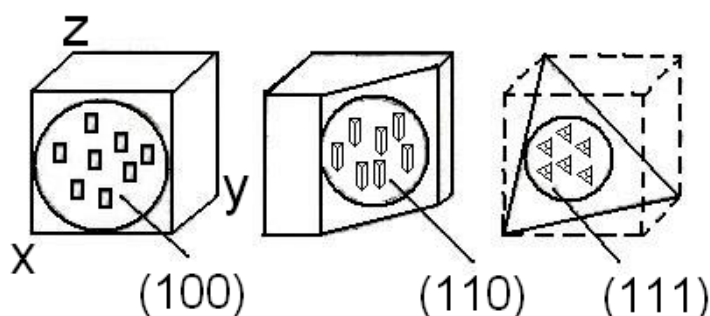


Рис. 5.2. Фигуры травления для плоскостей (100), (110) и (111) в структуре типа алмаза (германий, кремний, арсенид галлия)

Таблица 5.1

Селективные травители для полупроводников

Материал	Травитель		Применение
	Состав	Пропорции	
Германий	$\text{HNO}_3 : \text{HF}$	1 : 1	Выявление границ зерен. Определение монокристалличности и поликристалличности слитков
Германий	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 4	Выявление фигур травления при комнатной температуре в течение 3–5 мин
Германий	$\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{Br}_2$	5 : 3 : 3 : 0,6	Выявление дислокации в течение 3–5 мин при комн. температуре
	$\text{KOH} : \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4] : \text{H}_2\text{O}$	3 : 2 : 2,5	Выявление дислокации на плоскостях (111) и (110) в течение 5–6 мин при кипячении
Арсенид галлия	$\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1	Выявление дислокаций в течение 2–4 мин
	$\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$	1 : 2 : 2	Выявление дислокаций в течение 10 мин
	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 8	Выявление границ зерен
	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaOH}$	1 : 5	5%-ный. Выявление дислокаций на А и В-сторонах
Кремний	$\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1	Выявление фигур травления в кипящем растворе в течение 10–15 мин

Когда травление производится продолжительное время, на гранях кристалла образуются правильные фигуры, которые получили название фигур травления. Они легко наблюдаются под микроскопом. Установлено, что фи-

гуры травления на различных кристаллографических плоскостях различны ([рис. 5.2](#)).

По геометрии фигур травления можно судить об ориентации кристалла, а также о его монокристалличности. Если образец не представляет собой монокристалла, в различных местах одной и той же грани фигуры травления будут различными. Точность определения ориентации кристалла методом фигур травления составляет 2–3°. Точнее определяется ориентация монокристалла рентгеновским методом [[14](#)].

5.2.2. Порядок выполнения исследований

1. Ознакомиться с устройством и работой микроскопа МИИ-4 со встроенной видеокамерой.

2. Из [табл. 5.1](#) подобрать состав травителей для своего материала подложки. Можно дополнительно воспользоваться литературными источниками [[13](#)]. Селективный травитель действует избирательно только на конкретный материал, что позволяет осуществлять диагностику аналогично качественному фазовому анализу.

3. Приготовить селективный травитель для выявления кристаллографической ориентации поверхности подложки.

4. Сделать микрофотографию картины травления поверхности образца в локальной области. При этом следует учесть, что наличие фигур травления одного вида подтверждает монокристаллическую структуру материала образца. Выводы о кристаллографической ориентации поверхности исследуемой подложки делают по [рис. 5.2](#). Более подробно данная информация представлена в [[13](#)].

5.3. Определение плотности дислокаций

5.3.1. Краткие теоретические сведения

Структурными дефектами называют нарушения правильности расположения атомов кристаллической решетки: замена атомов основного вещества чужеродными атомами, отсутствие атомов в узлах решетки (вакансии), наличие атомов основного вещества или чужеродных атомов не в узлах решетки, а в ее междоузлиях. Еще один распространенный вид дефекта – дислокации. Они оказывают воздействие на кристаллическую решетку на расстояниях больших, чем несколько межатомных расстояний. Дислокации образуются в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, наличии больших температурных градиентов и т. д. Незаполненные связи на линиях дислокаций создают глубокие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника. От плотности дислокаций в значительной степени зависят электрические, фотоэлектрические и механические

свойства кристалла. Наличие дислокаций в полупроводнике существенно сказывается на качестве изготовленных из него приборов.

Различают два основных типа дислокаций – краевую и винтовую (рис. 5.3, *а* и рис. 5.3, *б*).

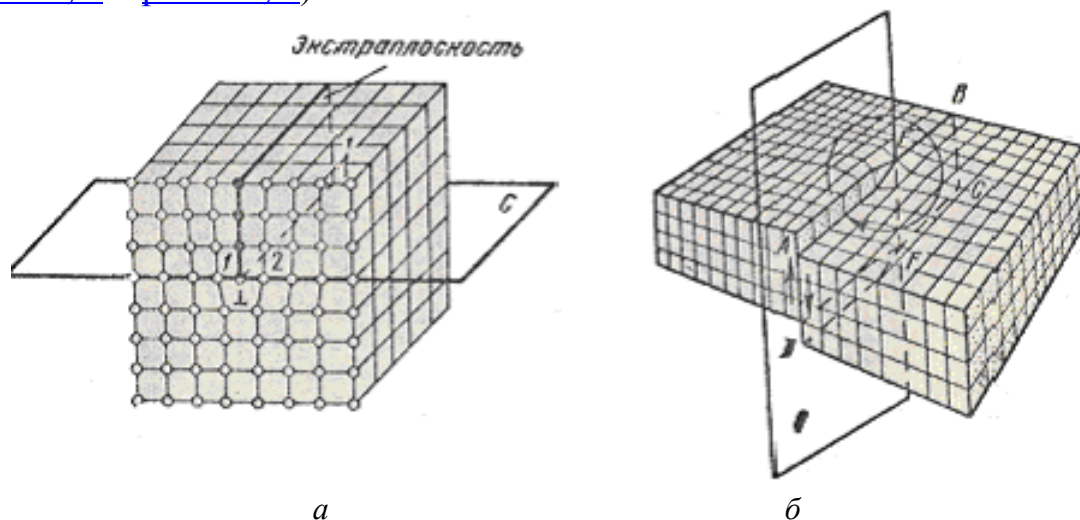


Рис. 5.3. Дислокации: *а* – краевая, *б* – винтовая

Однако существуют и промежуточные случаи, которые можно считать комбинацией двух основных типов. Эти сведения содержатся в [10], [11]. Краевая или, как ее еще называют, линейная дислокация, есть результат появления в кристалле дополнительной атомной полуплоскости. При этом линия дислокации является краем этой полуплоскости (рис. 5.3, *а*). Винтовая дислокация, или дислокация Буржера, появляется в том случае, когда скольжение происходит в основном параллельно линии дислокации, а не перпендикулярно к ней, как это наблюдается в случае краевой дислокации (рис. 5.3, *б*).

5.3.2. Порядок определения плотности дислокаций металлографическим методом

На практике для выявления дислокаций в кристаллах пользуются рентгеновским, металлографическим методами и методом декорирования. Наиболее простым из этих методов, хотя и менее точным, является металлографический метод. Сущность его заключается в химическом воздействии на поверхность кристалла специально подобранными травителями и подсчете количества фигур травления в поле зрения металлографического микроскопа.

Скорость травления в местах выхода дислокаций гораздо больше, чем в других точках кристалла. В результате этого в месте выхода дислокации на поверхности подложки после травления образуется ямка. Форма основания ямки травления зависит от ориентации плоскости, где идет травление. Сама ямка всегда представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину

шлифа. В отличие от фигур травления, ямки травления покрывают не всю поверхность шлифа, а только места выхода дислокаций ([рис. 5.4](#)).

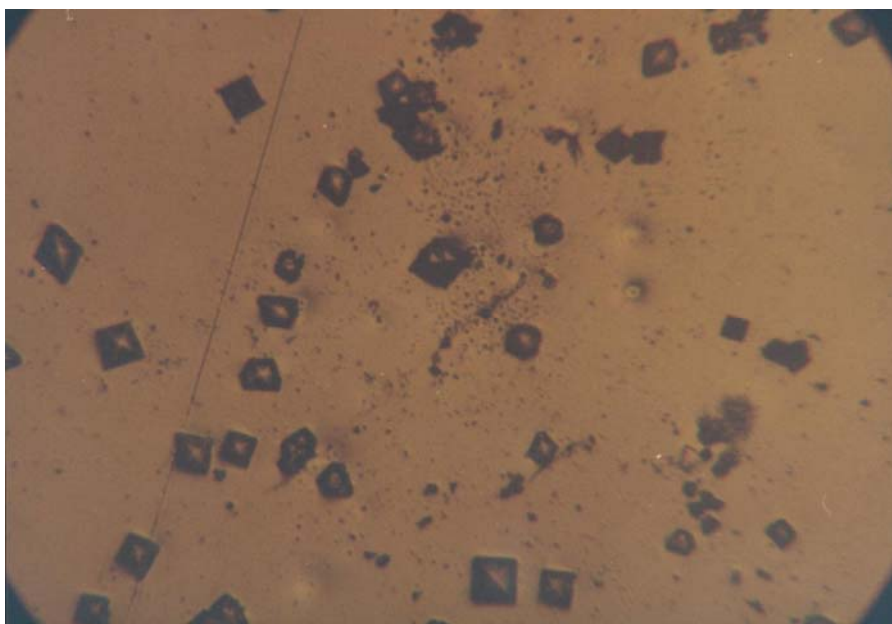


Рис. 5.4. Выход дислокаций на плоскость (100) образца арсенида галлия при увеличении в 300 раз

Количество ямок травления на поверхности подложки не зависит от времени травления. Однако при очень большой продолжительности процесса травления основания ямок настолько расплываются по шлифу, что могут перекрыть друг друга. В этом случае расчет плотности дислокаций значительно затрудняется. Подсчитав число ямок травления под микроскопом, можно приблизительно определить число дислокаций, приходящихся на один квадратный сантиметр травленной поверхности шлифа. Расчет средней плотности дислокаций (ямок травления) производится по формуле

$$N_d = \frac{n}{S}, \quad (5.4)$$

где n – среднее количество дислокационных ямок в поле зрения микроскопа; S – площадь поля зрения, которую определяют по инструкции к микроскопу.

5.3.3. Указания о порядке исследований

1. Ознакомиться с устройством и работой металлографического микроскопа МИМ-7. Возможно использование любого другого микроскопа с увеличением не менее 300 крат.

2. Ознакомиться с составом и свойствами травителей для выявления дислокаций в германии, кремнии, арсениде галлия по [табл. 5.1](#) настоящего пособия и по [\[13\]](#). Данные по составу травителей, которыми располагает ка-

федра, предоставляет преподаватель.

3. Подготовить сколом образец подложки с размерами, удобными для размещения его на предметном столике используемого микроскопа. Для этого поместить образец на стекло и скальпелем нажать на край пластины. Известно, что при ориентации монокристалла (100) подложка раскалывается на прямоугольные фрагменты, а при ориентации (111) – на равносторонние треугольники.

4. Приготовить селективные травители для выявления дислокаций в данном материале подложки.

5. Провести травление в локальной области фрагмента подложки нанесением капли травителя из дозирующего устройства. Время травления составляет для кремния и германия по 5 минут, для арсенида галлия – 7 минут.

6. По формуле (5.4) подсчитать число ямок травления, приходящихся на единицу площади, т. е. определить плотность дислокаций.

5.4. Определение удельного сопротивления подложки

5.4.1. Теоретические сведения

В настоящее время известно большое число методов измерения поверхностного $R_{\text{пов}}$ и удельного ρ сопротивлений. По взаимодействию измеряемых образцов и средств измерения эти методы можно подразделить на бесконтактные и контактные. Бесконтактные методы реализуются без механического контакта между измеряемой пластиной (структурой) и средством измерения. К ним относятся методы вихревых токов, плазменного резонанса, поглощения СВЧ-энергии, измерения коэффициента оптического отражения и другие методы, применяемые лишь в лабораторной практике.

Контактные методы реализуются подачей электрического сигнала и снятием ответной реакции с пластины (структуры) иглообразными зондами, обеспечивающими контакт с пластиной. К ним относятся четырехзондовый, трехзондовый, двухзондовый методы и метод сопротивления растекания. С зондовыми методами, их преимуществами и недостатками можно ознакомиться в [8], [9].

Четырехзондовый метод измерения нашел наиболее широкое применение. Схема включения зондов и измерительных приборов, реализующая четырехзондовый метод, представлена на [рис. 5.5](#). С помощью источника тока по амперметру A в цепи токовых зондов 1–4 устанавливается ток, рекомендуемые значения которого для полупроводниковых слоев приведены в [табл. 5.2](#).

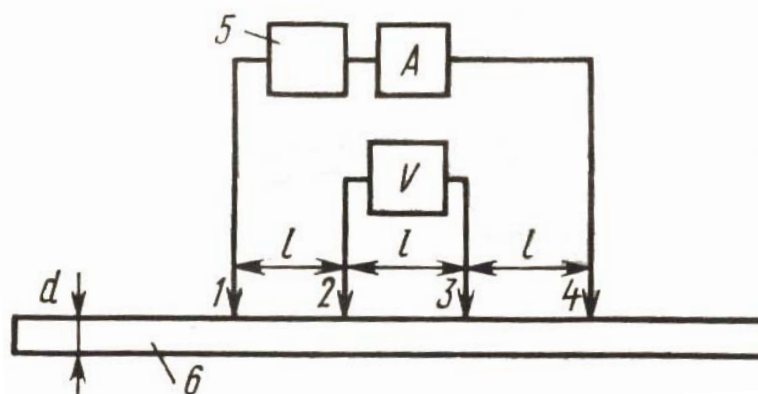


Рис. 5.5. Схема измерения поверхностного и удельного сопротивлений четырехзондовым методом: 1–4 – зонды; 5 – источник тока; 6 – пластина

Таблица 5.2

Рекомендуемые значения тока для эпитаксиальных слоев
с различными значениями $R_{\text{пов}}$

$R_{\text{пов}}, \text{кОм/л}$	0,01–0,03	0,03–0,1	0,1–0,3	0,3–1	1–3	3–10	10–30
$I, \text{мкА}$	$\leq 10^5$	$\leq 10^4$	$\leq 410^3$	≤ 400	≤ 70	≤ 10	≤ 5

Вольтметром V с большим входным сопротивлением измеряют напряжение между зондами 2 и 3 при двух противоположных направлениях тока, получают значения U_{23} и U_{32} . Далее в расчетах используют среднее значение напряжения:

$$U_{\text{ср}} = (U_{23} + U_{32}) / 2. \quad (5.5)$$

Вычислив среднее значение напряжения между зондами 2 и 3, находят поверхностное сопротивление (кОм/см) по формуле

$$R_{\text{пов}} = KU_{\text{ср}} / I, \quad (5.6)$$

где K – коэффициент, определяемый взаимным расположением зондов ($K = 9,06$ при расположении зондов по вершинам квадрата и $K = 4,53$ при расположении зондов в линию); l – расстояние между зондами.

Удельное сопротивление (Ом·см) вычисляют по формуле

$$\rho = R_{\text{пов}} d, \quad (5.7)$$

где d – толщина исследуемого образца (полупроводниковой подложки).

Для уменьшения погрешности принимают расстояние между зондами и границей образца равным не менее $5l$ (l – расстояние между зондами), причем значение l должно значительно превышать диаметр точечного контакта зонда и более чем в два раза – толщину d .

5.4.2. Методика измерений

1. Подготовить образец нужного размера для уменьшения погрешности измерений.

2. Ознакомиться с работой измерительной установки, включающей источник тока зондов, зондовую головку, столик для размещения подложек, потенциометр, миллиамперметр, нормальный элемент.

3. Провести калибровку потенциометра.

Калибровка заключается в точной установке такой величины рабочего тока потенциометра, при которой будут справедливы показания на шкалах декад потенциометра. Для установки рабочего тока падение напряжения на участке 0–1 сравнивают, используя принцип компенсации, с ЭДС нормального элемента. Нормальный элемент – это химический источник тока, ЭДС которого известна с большой точностью. При 15 °С ЭДС нормального элемента составляет 1,01876 В; поправку в величину э.д.с. для других температур вводят, используя данные из таблиц. Сопротивление между точками 0–1 подобрано таким, что компенсация ЭДС нормального элемента происходит только при правильном токе потенциометра.

Потенциометр является прецизионным прибором, предназначенным для измерения методом компенсации постоянных напряжений в пределах 0,00 001–1,10 000 В.

4. Произвести измерение удельного поверхностного сопротивления. Для этого включить тумблер «сеть» источника тока зондов, переключатель полярности тока поставить в положение «+», переключатель « $U_{э\tau} - U_x$ » – в положение « $U_{э\tau}$ ». Положить подложку на столик четырехзондовой головки. Опускать головку, вращая верхний винт до тех пор, пока миллиамперметр не покажет наличие тока в цепи зондов. Надо прижать зонды так, чтобы ток оставался строго постоянным, иначе будет ухудшена точность опытов. После этого установить ток зондов I в пределах 0,5–1 мА по шкале миллиамперметра и определить его точное значение (с точностью до трех значащих цифр), измеряя напряжение $U_{э\tau}$ на калибровочном сопротивлении $R_{э\tau}$ (рекомендуется установить $R_{э\tau} = 100 \text{ Ом}$).

Перевести переключатель « $U_{э\tau} - U_x$ » в положение « U_x » и произвести измерение « U_x » с точностью до трех значащих цифр. Повторить определение I и U_x для противоположной полярности тока. Вычислить среднее значение I и U_x .

5. Рассчитать по формулам (5.6) и (5.7) величины $R_{\text{пов}}$ и ρ соответственно.

5.5. Определение типа электропроводности и концентрации основных носителей

5.5.1. Фотопотенциал полупроводникового электрода

В основе исследования типа проводимости полупроводников лежит метод, основанный на электрохимических явлениях в полупроводниках.

Фотоэлектрохимический метод заключается в том, что при контакте полупроводника с некоррозионным электролитом на межфазной границе возникает скачок потенциала, связанный с переходом носителей через границу раздела при установлении равновесия в системе. При освещении полупроводника генерированные светом носители заряда разделяются электрическим полем объемного заряда: основные носители будут уходить в глубь полупроводника, а неосновные – устремляться к поверхности. Вследствие этого при освещении электродный потенциал полупроводника *n*-типа становится отрицательнее, а *p*-типа положительнее, чем в темноте. Поскольку знак изменения электродного потенциала зависит от типа электропроводности полупроводника, на границе полупроводников *n*- и *p*-типов (в случае структуры) это изменение знака фотоЭДС можно зафиксировать регистрирующим прибором.

Электрохимическая ячейка состоит из металла, полупроводникового электрода, электролита, электрода сравнения и металла. Структура ячейки представлена на [рис. 5.7](#).

Разность потенциалов между металлическими концами ячейки (электродный потенциал) складывается из падений потенциалов на каждой из границ раздела фаз, входящих в цепь. Измеряемая разность зависит от положения уровня Ферми в полупроводнике и состава электролита:

$$\varphi = \varphi_{n \rightarrow} - \frac{kT}{e} \ln \frac{n_i}{n} + c, \quad (5.8)$$

где $\varphi_{n \rightarrow} = \varphi_n - \varphi_s$ – разность электростатических потенциалов между объемами полупроводника и электролита, В; n_i – концентрация электронов в собственном полупроводнике, см⁻³; n – концентрация электронов в полупроводнике, контактирующем с электролитом, см⁻³.

Металл	Полупроводник	Электролит	Электрод Сравнения	Металл
--------	---------------	------------	-----------------------	--------

Рис. 5.7. Структура электрохимической ячейки

При освещении границы раздела «полупроводник – электролит» в условиях незначительного поглощения излучения в электролите при освещении квантами с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны полупроводника, в нем генерируются электронно-дырочные пары. Глубина поглощения света в полупроводнике по порядку величины равна $1/\alpha$. Здесь $\alpha(\omega)$ – коэффициент поглощения, который варьируется в зависимости от длины волны излучения λ . Фотогенерация носителей заряда в приповерхностной области полупроводника радикально может изменить скорость и характер протекающих на границе раздела «полупроводник – электролит» физических и химических процессов. В области пространственного заряда электронно-дырочные пары разделяются: в полупроводнике n -типа дырки переносятся электрическим полем к поверхности электрода, электроны выталкиваются в глубь полупроводника. При темновом токе, равном нулю, абсолютная величина фототока:

$$I_{\Phi} = eI_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right], \quad (5.9)$$

где L_p – диффузионная длина дырок; I_0 – фототок.

Потенциал электрода φ изменяется от темнового значения φ_t на величину φ_c :

$$\varphi_c = -\frac{kT}{e} \ln(1 + \xi I_0), \quad (5.10)$$

здесь

$$\xi = \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \left(\frac{D_n N_D}{\Lambda^0} + \frac{D_p p_0}{L_p} \right)^{-1}, \quad (5.11)$$

$$\Lambda^0 = \sqrt{2} L_D \int_0^{|Y_0^*|^{1/2}} \exp(z^2) dz, \quad (5.12)$$

где Y_0^* – значение Y^* при равновесном потенциале.

Из уравнения (5.11) следует, что в слое объемного заряда в отсутствие поверхностной рекомбинации фотопотенциал имеет отрицательные значения. Это означает, что при освещении полупроводника n -типа величина скачка потенциала в слое уменьшается и зоны разгибаются. В случае полупроводника p -типа зоны также разгибаются при освещении и фотопотенциал положителен. Если αL_p и αW значительно меньше 1, то из (5.11), разлагая экспоненту в ряд, получим

$$\varphi - \varphi_{\text{пз}} = \frac{N_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_{\text{п}}e} \left(\frac{I_{\text{ф}}}{\alpha I_0} \right)^2. \quad (5.13)$$

Экстраполяция зависимости $I_{\text{ф}}^2$ от φ позволяет определить потенциал плоских зон.

5.5.2. Исследование электролитов для формирования контакта «полупроводник – электролит»

Электродные (электрохимические) реакции – это гетерогенные химические реакции, которые протекают на границе раздела «электрод – электролит» и сопровождаются переносом электрического заряда через эту границу. Эти реакции подчиняются всем основным закономерностям химической кинетики, но имеют свою специфику, которая обусловлена особенностями переноса заряда через границу фаз. Скорость переноса заряда из одной фазы в другую зависит от разности электрических потенциалов между этими фазами. В результате наряду с обычными переменными химической кинетики, такими как концентрация, температура, в электрохимической кинетике появляется дополнительная независимая переменная – электродный потенциал. Существенно, что эта величина, а вместе с ней скорость электродной реакции, могут весьма сильно изменяться в результате поляризации электрода. Электродные процессы, протекающие на полупроводниковых электродах, отличаются от процессов на металлических электродах. Это связано, во-первых, с особенностями электронной структуры полупроводников, в частности с наличием запрещенной зоны и наличием двух типов носителей заряда и, во-вторых, с существенным влиянием приложенного электрического поля на приповерхностную концентрацию этих носителей.

В электрохимической ячейке в качестве твердого контакта служит медь с нанесенным на нее припоем ПОС-60, электродом сравнения является платиновый электрод.

Универсальность метода объясняется тем, что определение типа проводимости может осуществляться для различных полупроводников (Si, Ge, GaAs и т. д.).

При выборе электролита руководствуются следующими критериями:

- 1) электролит должен быть некоррозионным;
- 2) поглощение излучения в электролите при освещении должно быть незначительным;
- 3) электролит должен иметь такое сопротивление постоянному току, чтобы обеспечить измерение параметров непосредственно границы раздела, т. е. обладать достаточной электропроводностью;
- 4) электролит не должен терять своих свойств на протяжении нескольких часов (не разлагаться на свету);

5) электролит не должен быть токсичным, с резким запахом, не содержать компонентов, опасных для здоровья.

Значения удельной электропроводности водных растворов некоторых веществ при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведены в [табл. 5.3](#).

Таблица 5.3

Электропроводность водных растворов

Раствор	Химическая формула	Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, при концентрации		
		1,0 н	0,5 н	0,1 н
Соляная кислота	HCl	0,3	0,18	0,038
Серная кислота	H ₂ SO ₄	0,17	0,1	0,02
Едкое кали	KOH	0,2	0,1	0,02
Едкий натр	NaOH	0,17	0,1	0,02
Хлористый калий	KCl	0,11	0,05	0,0128
Хлористый натрий	NaCl	0,083	0,045	0,0108
Сернокислый натрий	Na ₂ SO ₄	0,0588	0,034	0,009

Наиболее важными свойствами электролита, наряду с высокой электропроводностью, являются его коррозионная устойчивость и безопасность. Анализируя данные [табл. 5.3](#), можно сделать вывод, что безопасными и коррозионно устойчивыми электролитами являются растворы солей KCl, NaCl, Na₂SO₄. Однако максимальная электропроводность наблюдается у однонормального раствора KCl. Именно он и выбран в качестве электролита. Увеличение концентрации в растворе приводит к нерастворимости вещества KCl.

Для приготовления электролитов нужной концентрации производится расчет навески соли. Нормальная концентрация означает число грамм – эквивалентов вещества, содержащееся в 1 л раствора. Эквивалент соли равен молекулярному весу соли, деленному на произведение валентности металла на число его атомов. Однонормальный раствор хлористого калия содержит 74,5 г соли на 1 л раствора.

5.5.3. Установка для измерения

Определение типа проводимости полупроводников основано на измерении тока, возникающего при освещении границы «полупроводник – электролит». Структурная схема устройства приведена на [рис. 5.8](#).

Экспериментальная установка состоит из трех блоков: электролитической ячейки, блока формирования импульсов, блока регистрации фототока.

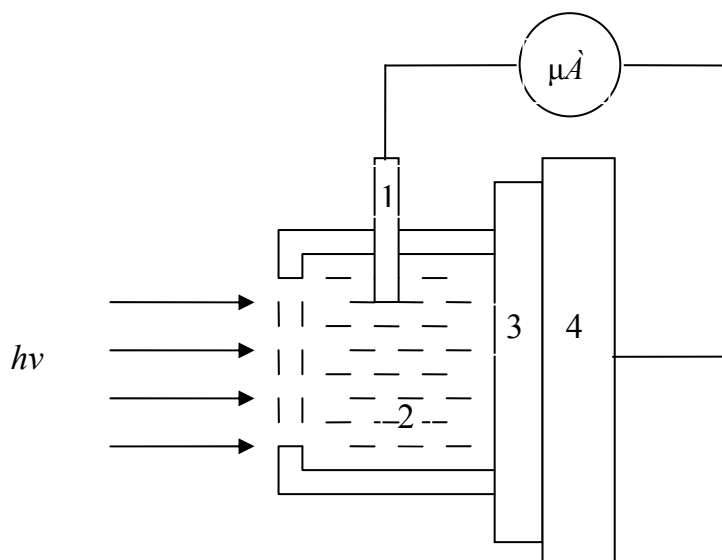


Рис. 5.8. Структурная схема устройства для определения типа проводимости полупроводников: 1 – платиновый электрод; 2 – раствор электролита; 3 – полупроводниковый образец; 4 – твердый контакт

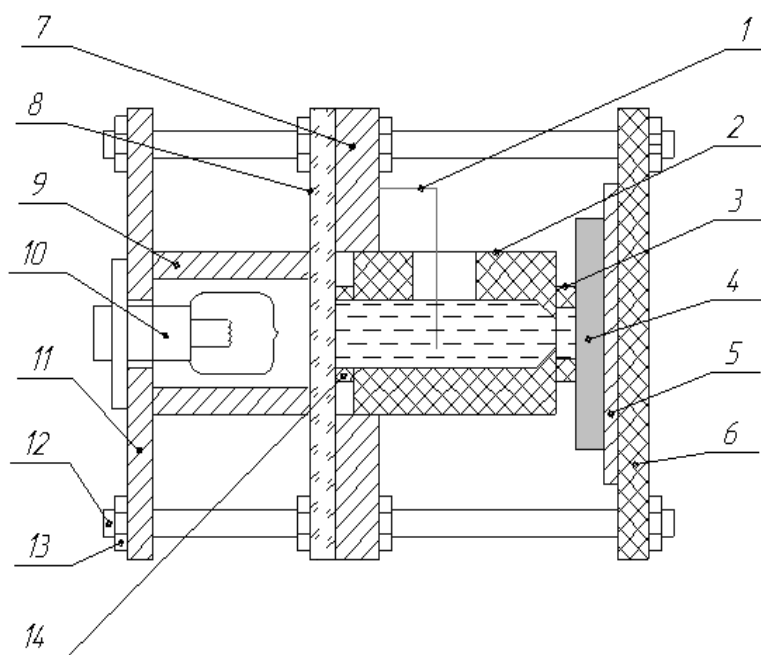


Рис. 5.9а. Конструкция электрохимической ячейки: 1 – платиновый электрод; 2 – стакан; 3, 14 – прокладка; 4 – полупроводниковый образец; 5 – медная фольга; 6 – фольгированный стеклотекстолит; 7, 11 – фланец; 8 – стенка; 9 – трубка; 10 – лампа; 12 – шпилька; 13 – гайка

Контакт полупроводника с электролитом обеспечивается в электролитической ячейке, конструкция которой представлена на [рис. 5.9а](#). Полупроводниковый образец помещают в электролитическую ячейку, конструкция

которой обеспечивает локализацию области воздействия электролита и света на полупроводник. Электродный потенциал фиксируют относительно платинового электрода.

Интенсивность освещения выбирают такую, чтобы получить достаточную для регистрации прибором величину сигнала фототока.

Источником света является лампа с мощностью, необходимой для фотогенерации. Уровень светового сигнала определяется экспериментально.

Для установки, имеющей освещаемую площадь исследуемого образца, равную $S = 19,7 \text{ мм}^2$, мощность лампы составила 100 Вт. Увеличение мощности является нецелесообразным, так как происходит разогрев полупроводника и электролита.

Длительность импульсов света должна быть такой, чтобы исключить возможность возникновения неравновесных процессов на границе фаз, связанных с тепловой генерацией и перераспределением потенциала.

Блок формирования импульсов обеспечивает импульсы длительностью 1 секунда. Принцип работы блока основан на заряде и разряде конденсатора.

Регистрирующим прибором является гальванометр М195 с шунтирующей приставкой.

5.5.4. Порядок выполнения работы

1. Подготовить образцы. Размер образцов не должен быть меньше $5,5 \times 5,5 \text{ мм}$. Поверхность образца для удаления шероховатости (для шлифованных пластин) и загрязнений протравить в полирующем травителе (табл. 5.4).

Перед помещением образца в электрохимическую ячейку полупроводниковый образец следует обработать в этиловом спирте.

Таблица 5.4

Полирующие травители

Материал	Травитель		Применение
	Состав	Пропорция	
Германий	$\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH}$	4 : 5 : 1	Полировка после шлифовки
	$\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$	4 : 4 : 1	Полирование после шлифовки в течение 15–0 с в нагретом травителе
Кремний	30% NaOH или KOH		Полирование после шлифовки
	$\text{HNO}_3 : \text{HF}$	1 : 4,5	Полирование после шлифовки
Арсенид галлия	$\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$	1 : 2 : 2	Полирование после шлифовки
	$\text{HNO}_3 : \text{HCl}$	1 : 1	Полирование после шлифовки, скорость 40 мкм/мин
	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 3 : 1	Полирование после шлифовки, удаляет со скоростью 5 мкм/мин

2. Выяснить у преподавателя, в какую сторону должен отклоняться

гальванометр для полупроводников различного типа электропроводности. Можно это определить экспериментально, предварительно поместив полупроводник известного типа проводимости в измерительную цепь (рис. 5.8).

3. Приготовить электролит, залить его в электрохимическую ячейку. Закрепить в ячейке исследуемый образец.

4. Включить импульсное освещение, как показано на [рис. 5.8](#).

5. По отклонению светового указателя сделать вывод о типе электропроводности образца.

6. Измерить величину фототока по гальванометру.

7. По градуировочным графикам, приведенным на [рис. 5.9](#), [рис. 5.10](#), [рис. 5.11](#) определить концентрацию основных носителей. На рисунках обозначены: I – фототок; n – концентрация основных носителей; E – величина порядка, т. е. 10. Например, обозначение $7E+15$ необходимо читать как $7 \cdot 10^{+15}$.

8. Следует отметить, что предложенный метод определения типа проводимости является достаточно простым, не требующим сложного дорогостоящего оборудования, универсальным по набору полупроводниковых материалов, достаточно информативным. Однако он не лишен недостатков: например, точность его и достоверность результатов зависят от уровня легирования полупроводника. При низких уровнях легирования возрастает погрешность эксперимента, о происхождении которой можно получить информацию из источников [16], [9]. В соответствии с программой дисциплины [1] и указаниям к самостоятельной работе [3] магистранту предоставляется возможность предложить в курсовой работе альтернативный метод исследования с использованием оборудования, которым располагает кафедра.

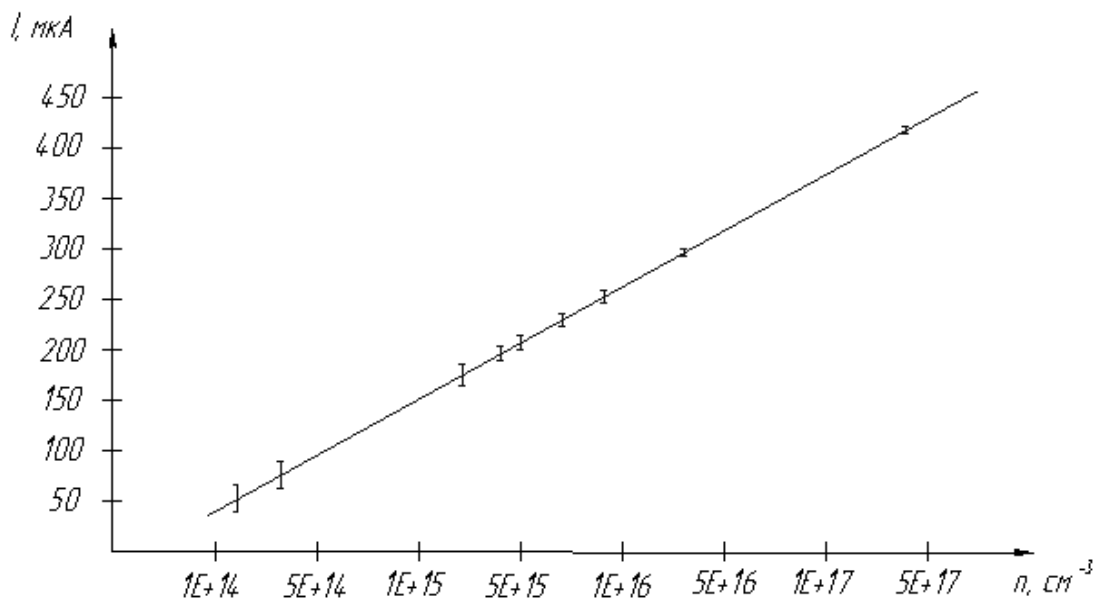


Рис. 5.9. Калибровочная зависимость тока от концентрации носителей заряда для кремния

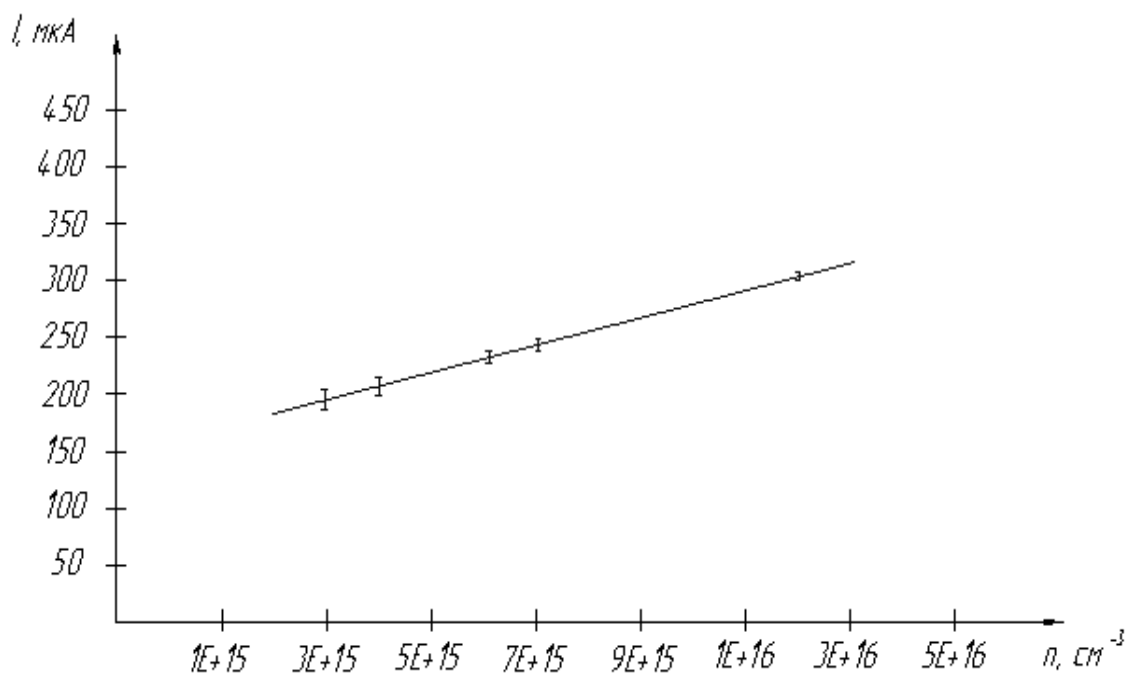


Рис. 5.10. Калибровочная зависимость тока от концентрации носителей заряда для германия

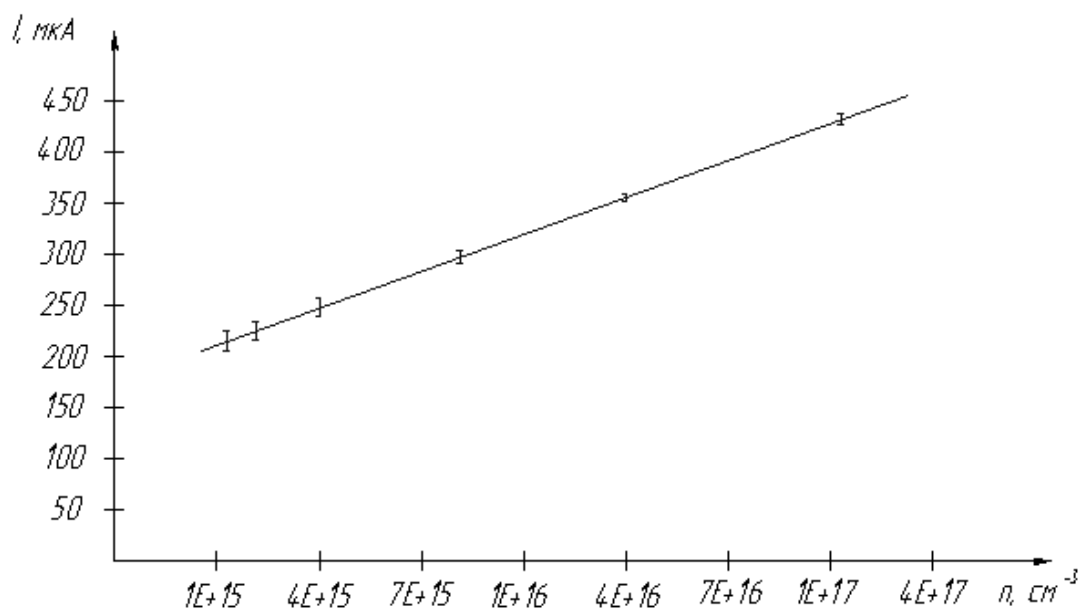


Рис. 5.11. Калибровочная зависимость тока от концентрации носителей заряда для арсенида галлия

На рисунках обозначены: I – фототок; n – концентрация основных носителей; E – величина порядка, т. е. 10. Например, обозначение $7E+15$ необходимо читать как $7 \cdot 10^{+15}$.

5.6. Расчет подвижности основных носителей

Электропроводность σ_n полупроводника n -типа, т. е. когда концентрация электронов значительно превышает концентрацию дырок, определяется выражением:

$$\sigma_n = e \cdot N_n \cdot \mu_n, \quad (5.14)$$

где e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; N_n – концентрация электронов, см^{-3} ; μ_n – подвижность носителей заряда, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Аналогичное выражение можно записать для удельного сопротивления ρ_p полупроводника p -типа:

$$\frac{1}{\sigma_p} = \rho_p = \frac{1}{e \cdot N_p \cdot \mu_p}. \quad (5.15)$$

Из уравнений (5.14) и (5.15) подвижность носителей заряда μ определяется так:

$$\mu = \frac{1}{e \cdot N \cdot \rho}, \quad (5.16)$$

где N – концентрация носителей заряда, ρ – сопротивление полупроводника n - или p -типа.

Удельное сопротивление ρ исследуемой подложки было определено ранее в [параграфе 5.4](#), концентрация носителей – в [параграфе 5.5](#).

5.7. Определение диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей

5.7.1. Теоретические сведения

Состояние полупроводника, при котором температура во всех его точках одинакова и равна температуре окружающей среды, к полупроводнику не приложено внешнее напряжение, через него не пропускают электрический ток, не вводят каких-либо частиц, не облучают светом, называется состоянием термодинамического равновесия. Реальные условия работы полупроводниковых приборов и микросхем определяются воздействием хотя бы одного из этих факторов, приводящим к отклонению от равновесия.

Состояние термодинамического равновесия полупроводника характеризуется равновесной концентрацией электронов и дырок. При этом в полупроводнике n -типа (электронном) электроны будут являться равновесными основными носителями заряда, дырки – равновесными неосновными носителями. В полупроводнике p -типа (дырочном), наоборот, дырки являются равновесными основными носителями заряда, электроны – равновесными неосновными. Если осветить небольшую область полупроводникового образца светом, то кванты света сообщат кристаллу дополнительное количество энергии. Энергия квантов видимого света лежит в пределах от 1,5 до 3 эВ.

Эта энергия превышает минимальную энергию разрыва ковалентных связей (ширину запрещенной зоны ΔE_g). Следовательно, в освещенной части полупроводника будут возникать попарно неравновесные носители.

Как известно, в нелегированном (собственном) полупроводнике концентрация электронов равна концентрации дырок. В примесном (легированном) полупроводнике концентрации основных и неосновных носителей различаются на несколько порядков. Пусть, например, в полупроводник с собственной концентрацией носителей $n_i = p_i = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ внесена донорная примесь с концентрацией $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тогда согласно закону действующих масс ($n \cdot p = n_i^2$) концентрация неосновных носителей (дырок) в этом полупроводнике при условии полной ионизации донорной примеси будет: $p = n_i^2 / n = 10^{26} / 10^{16} = 10^{10} (\text{см}^{-3})$.

Таким образом, концентрация неосновных носителей в миллион раз меньше концентрации основных. В связи с этим за изменением концентрации неосновных носителей проще наблюдать, чем за изменением концентрации основных, вот почему определяют диффузионную длину L_p и время жизни τ_p именно неосновных носителей заряда. Если имеем образец кремния n -типа проводимости (n – Si), то значит необходимо определить диффузионную

длину L_p и время жизни τ_p неосновных носителей заряда – дырок.

Возникающие под действием света неравновесные носители распространяются во все стороны от места их возникновения. Процесс распространения зарядов из области, где их концентрация высока, в область с пониженной концентрацией называется диффузией. В результате диффузионного движения от места генерации до места рекомбинации носители проходят расстояние, называемое диффузионной длиной L_p . Промежуток времени от момента генерации до момента рекомбинации называется временем жизни τ_p . Диффузионная длина и время жизни носителей связаны соотношением $L = \sqrt{D \cdot \tau}$, где D – коэффициент диффузии. Физический смысл этих параметров становится ясным из следующих рассуждений. Концентрации неравновесных электронов и дырок убывают во времени и пространстве по экспоненциальному закону. Так как для n – Si неравновесные неосновные носители – дырки, то

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \Delta p_0 \cdot \exp(-x / L_p), \\ \Delta p_\tau &= \Delta p_0 \cdot \exp(-t / \tau_p),\end{aligned}\tag{5.17}$$

где Δp_x – концентрация дырок на расстоянии x от точки генерации; L_p – диффузионная длина дырок; Δp_t – концентрация дырок через время t от момента генерации; τ_p – время жизни дырок; Δp_0 – концентрация дырок в точке $x = L_p$ в момент генерации $t = \tau_p$.

Пусть

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \Delta p_0 \cdot \exp(-L_p / L_p) = \Delta p_0 \cdot \exp(-1) = \frac{\Delta p_0}{e}, \\ \Delta p_\tau &= \Delta p_0 \cdot \exp(-\tau_p / \tau_p) = \Delta p_0 \cdot \exp(-1) = \frac{\Delta p_0}{e}.\end{aligned}\tag{5.18}$$

Отсюда следует, что диффузионная длина L – это расстояние, на котором концентрация неравновесных носителей уменьшается в e раз, а время жизни τ – промежуток времени, за который концентрация неравновесных носителей уменьшается в e раз вследствие рекомбинации. Если рассматривать полупроводник p -типа, соотношения (5.17) примут вид

$$\begin{aligned}\Delta n_x &= \Delta n_0 \cdot \exp(-x / L_n), \\ \Delta n_\tau &= \Delta n_0 \cdot \exp(-t / \tau_n).\end{aligned}\tag{5.19}$$

где L_n – диффузионная длина электронов; τ_n – время жизни электронов.

Пользуясь зависимостями (5.17) и (5.19), можно экспериментально определить диффузионные длины дырок и электронов. Взяв натуральный логарифм от обеих частей соотношений (5.17) и (5.19), получим

$$\begin{aligned}\ln |\Delta p_{\tau} / \Delta p_0| &= -x / L_p, \\ \ln |\Delta n_{\tau} / \Delta n_0| &= -x / L_n.\end{aligned}\quad (5.20)$$

Видим, что левая часть в этих соотношениях зависит от координаты x по линейному закону. Применим уравнение (5.20) для двух значений x :

$$\begin{aligned}\ln |\Delta p_{\tau_1} / \Delta p_{\tau_2}| &= -(x_1 - x_2) / L_p, \\ L_p &= -(x_1 - x_2) / \ln |\Delta p_{\tau_1} / \Delta p_{\tau_2}|.\end{aligned}\quad (5.21)$$

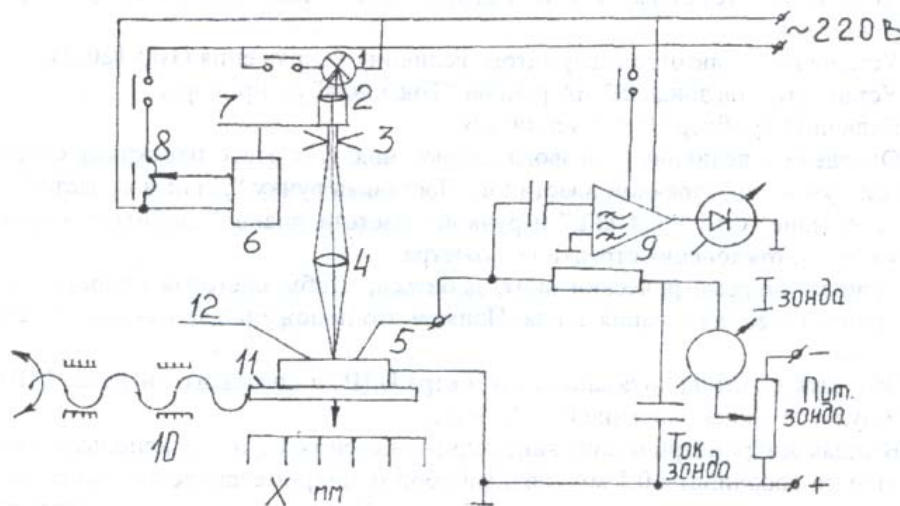


Рис. 5.12. Схема устройства для определения диффузионной длины носителей:
1 – лампа; 2 – конденсор; 3 – щель; 4 – объектив; 5 – зонд; 6 – электродвигатель; 7 – диск-прерыватель; 8 – трансформатор регулирования оборотов; 9 – узкополосный усилитель;
10 – микрометрический винт с отсчетным устройством; 11 – столик; 12 – исследуемый полупроводниковый кристалл

Учитывая, что концентрация неосновных неравновесных носителей и показания вольтметра прямо пропорциональны, можно, исходя из формулы (5.21), записать

$$L_p = \frac{x_2 - x_1}{\ln(u_{x1}) - \ln(u_{x2})}. \quad (5.22)$$

Экспериментальная установка состоит из следующих основных частей (рис.5.12): столика с зажимом для кристалла и с зондом; осветителя с оптической системой; источника питания; усилителя сигнала зонда с измеритель-

ным прибором.

На поверхность кристалла падает полоска света шириной около 0,2 мм. Для сбора носителей используют зонд – заостренную вольфрамовую проволоку, точечно контактирующую с кристаллом. Когда на зонд подают напряжение (несколько вольт), он становится коллектором носителей, имеющих знак заряда, противоположный знаку потенциала.

При вычислении диффузионной длины следует помнить о знаке заряда носителей, поведение которых изучается.

В нашем случае на зонд подают отрицательное смещение, чтобы собрать дырки. Зонд собирает любые носители данного знака, как неравновесные, так и равновесные. Чтобы регистрировать только неравновесные носители, применяют прерывистое освещение образца с последующим узкополосным усилением сигнала. Из-за прерывания светового пучка неравновесные носители то возникают, то исчезают. Поэтому ток зонда и падение напряжения на сопротивлении R помимо постоянной составляющей, обусловленной равновесными неосновными носителями, содержат прерывистую составляющую, связанную с неравновесными носителями. Только эта составляющая усиливается узкополосным усилителем, настроенным на частоту прерывания света, детектируется и подается на вольтметр.

5.7.2. Методика измерений

1. Необходимо соблюдать требования техники безопасности.

Экспериментальная установка находится под опасным для жизни напряжением 220В, поэтому перед началом работы следует убедиться в исправности заземления.

2. Подключить установку к сети (шнуры осветителя, автотрансформатора, усилителя).

3. Установить на автотрансформаторе величину напряжения (100–120) В.

4. Установить ток зонда 0,3 мА ручкой «Ток зонда» на приборе.

5. Включить тумблер «Сеть» усилителя.

6. Определить величину шумового напряжения. Для этого перекрыть световой пучок непрозрачной пластиной. Поставить ручку «Диапазон частот» в положение «0,15–0,4 кГц» и ручкой «Частота плавно» добиться максимального отклонения стрелки вольтметра.

7. Вращая микрометрический винт, добиться, чтобы световая полоска граничила с местом касания зонда. Это положение – начало отсчета $x = 0$.

8. Записать значения показаний вольтметра U_c (мкВ) и шумового сигнала U_0 (мкВ). Результирующее значение $U_x = U_c - U_0$.

9. Вращая микрометрический винт, снять значения U_c и U_0 , используя шаг отсчета координаты 0,1 мм (полный оборот микрометрического винта соответствует перемещению $x = 0,5$ мм), записать значения показаний вольтметра перемещений 0,1 мм; 0,2 мм; 0,3 мм и т. д., пока значение шумового сигнала U_0 не перекроет значение U_c .

10. Таблица экспериментальных и расчетных величин должна содержать значения U_c , U_0 и U_x при всех используемых значениях перемещения x ($x = 0$; $x = 0,1$ мм и т. д.).

11. Рассчитать значение диффузионной длины L_p для всех соседних значений x , руководствуясь тем, что концентрация неравновесных носителей и показания вольтметра прямо пропорциональны:

$$L_p = (x_2 - x_1) / (\ln(u_{x1}) - \ln(u_{x2})).$$

12. Рассчитать среднее значение L_p , исключив из ряда значений L_p максимальное и минимальное значения с целью уменьшения погрешности.

13. По среднему значению диффузионной длины рассчитать среднее значение времени жизни τ_p , используя соотношение $L = \sqrt{D_p \cdot \tau}$.

Значение D_p для кремния определяют по формуле $D_p = \mu_p \cdot k \cdot T/q$, где μ_p – подвижность дырок; T – температура ($T = 300$ К); q – заряд электрона.

14. Оценить полученные значения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей заряда в исследуемом фрагменте подложки. Показать связь этих параметров с уровнем легирования полупроводника, наличием структурных и электрических дефектов. При этом надо руководствоваться полученными знаниями из предыдущих специальных дисциплин и опытом выполнения лабораторных работ по данной дисциплине [3].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : учеб. программа дисциплины / сост. : В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 46 с. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: УМКД № 1524/1092-2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
2. Юзова, В. А. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : учеб. пособие по лаб. работам / В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 124 с. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: УМКД № 1524/1092 /рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
3. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: метод. указания к самостоятельной работе / сост. : В.А. Юзова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 27 с – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: УМКД № 1524/1092-2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
4. Юзова, В. А. Материалы и элементы электронной техники. Обработка диэлектрических подложек микроэлектроники с использованием детонационных наноалмазов : учеб. пособие / В. А. Юзова, О. В. Семенова; Краснояр. гос. техн. ун-т. – Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2005. – 76 с. – (стр. 4 – 6; 27 – 43).

Дополнительная литература

5. Герасименко, Н. Н. Мир материалов и технологий. Кремний – материал нанoeлектроники / Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н. – М. : Техносфера, 2006. – 355 с.
6. Байдамов, В. М. Основы электрохимии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байдамов – М. : Издательский центр «Академия», 2005. – 240 с.
7. СТО 4.2-07-2008. Система менеджмента качества. Общие требования к построению, изложению и оформлению документов учебной и научной деятельности / разработ. : Т. В. Сильченко, Л. В. Белошапко, В. К. Младенцева, М. И. Губанова. – Введ. впервые 09.12.2008. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 47 с.
8. Гуртов, В. А. Твердотельная электроника / В. А. Гуртов. – М. : Техносфера. – 2005. – 350 с.



9. Барыбин, А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы / А. А. Барыбин. – М. : Физматлит, 2006.
10. Материаловедение: учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. – 3-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.
11. Брандон, Д. Мир материалов и технологий. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан; пер. с англ. под ред. С. Л. Баженова. – М. : Техносфера, 2004. – 384 с. (с. 75–88, 183–189; 287–306).
12. Методические указания по применению технологии изготовления алмазных и алмазографитовых полировочных паст : препринт № 823Ф / В. А. Юзова, О. В. Семенова, А. А. Митин, А. В. Угрюмов : Институт физики СО РАН. – Красноярск, 2003. – 42 с. (стр. 5–40).
13. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств: срав. / З. Ю. Готра. – М. : Радио и связь, 1991. – 528 с. (с. 54–60; 113–122;)
14. Захаров, А. А. Физико-химические основы размерной обработки полупроводников. Механическая обработка : учеб. пособие / В. А. Юзова, А. А. Захаров. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Красноярск : КГТУ, 1997. – 216 с. (с. 21–30; 53–170).