

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2022

Helena Fojtášková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KONTAMINACE PŘI VÝROBĚ POLOVODIČŮ

CONTAMINATION IN SEMICONDUCTOR FABRICATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Helena Fojtášková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1700/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Helena Fojtášková**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Kontaminace při výrobě polovodičů

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z oblasti kontaminace v polovodičovém průmyslu.
- Měření kontaminace na deskách Si a SiC metodami rentgenové fluorescence (TXRF) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP–MS).
- Ověření a optimalizace efektivity čistících procesů pro odstranění kontaminace.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Helena Fojtášková
studentka

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá kontaminací ve výrobě polovodičových substrátů. Zaměřuje se na efektivitu a optimalizaci mokrých čistících procesů polovodičových desek z monokrystalického křemíku a karbidu křemíku. Součástí práce je literární rešerše z oblasti polovodičové výroby, kontaminace desek a jejich mytí. Mezi nejčastěji sledované kovové kontaminanty patří železo, měď a nikl, kvůli jejich vysoké míře difuzivity, a proto byly tyto prvky vybrány pro experimentální část. V experimentální části byly desky připraveny cílenou kontaminací pro ověření efektivit mycích lázní. Vyhodnocení kontaminace probíhalo pomocí metody rozkladu z plynné fáze v kombinaci s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plasmatem (VPD-ICP-MS) pro křemíkové desky a pomocí rentgenové fluorescence s totálním odrazem (TXRF) pro desky z karbidu křemíku. Na základě výsledků měření byla vyhodnocena efektivita mycích procesů a doporučen postup pro optimalizaci procesů.

Abstract

This bachelor thesis deals with contamination in the production of semiconductor substrates. It focuses on the efficiency and optimization of wet cleaning processes for monocrystalline silicon and silicon carbide semiconductor wafers. The thesis includes a literature research in the field of semiconductor manufacturing, wafer contamination and wafer cleaning processes. The most commonly studied metal contaminants include iron, copper and nickel, due to their high diffusivity, and therefore these elements were chosen for the experimental part. In the experimental part, wafers were prepared by targeted contamination to verify the effectiveness of the cleaning processes. Contamination analysis was performed using the vapour phase decomposition method combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (VPD-ICP-MS) for silicon wafers and total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for silicon carbide wafers. Based on the measurement results, the efficiency of the washing processes was evaluated and a procedure for process optimization was recommended.

Klíčová slova

Křemík, karbid křemíku, kovová kontaminace, VPD-ICP-MD, TXRF

Keywords

Silicon, silicon carbide, metal contamination, VPD-ICP-MS, TXRF

FOJTÁŠKOVÁ, Helena. Kontaminace při výrobě polovodičů. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138892>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za vedení práce, konzultace a cenné rady při zpracování této práce. Poděkování patří také firmě ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. za umožnění realizace této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat svému konzultantovi Ing. Davidovi Lysáčkovi, Ph.D. za odborné rady, ochotu a pomoc při zpracování práce, a také všem z firmy ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o., kteří mi byli nápomocní při experimentální i teoretické části.

Obsah

Obsah.....	5
1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Výroba polovodičových substrátů.....	8
2.1.1 Růst a vlastnosti monokrystalických ingotů.....	8
2.1.2 Výroba polovodičových desek.....	10
2.2 Kontaminace při výrobě substrátů.....	12
2.2.1 Původ kovové kontaminace.....	12
2.2.2 Dopad na funkčnost součástek.....	13
2.3 Vlastnosti a chování kovových kontaminantů.....	14
2.3.1 Železo.....	16
2.3.2 Měď.....	16
2.3.3 Další kovové kontaminanty.....	17
2.4 Detekce kovové kontaminace.....	17
2.4.1 Rentgenová fluorescence s totálním odrazem (TXRF).....	17
2.4.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).....	18
2.5 Čistící procesy.....	20
2.5.1 Čištění Si desek metodou RCA.....	20
2.5.2 Suché čistící procesy.....	22
2.5.3 Superkritické fluidní čištění.....	22
2.5.4 Čištění SiC desek.....	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
3.1 Použité materiály.....	24
3.2 Cílená kontaminace desek.....	24
3.3 Mycí lázně.....	25
3.4 Zařízení pro měření kontaminace.....	26
3.4.1 VPD-ICP-MS.....	26
3.4.2 TXRF.....	27
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
4.1 Výsledky cílené kontaminace desek před mycí lázní.....	30
4.2 Výsledky mycích lázní pro Si desky.....	30
4.2.1 Mycí lázně po BSD.....	30
4.2.2 Mycí lázně JST.....	31
4.2.3 Mycí lázně SPEC.....	33
4.2.4 Mycí lázně STROZA.....	33

4.2.5	Srovnání mycích lázní	34
4.3	Výsledky mycí lázně pro SiC desky	35
5	ZÁVĚR.....	37

1 ÚVOD

Při výrobě polovodičových substrátů jsou kladeny vysoké nároky na čistotu. Přítomnost kontaminantů má negativní vliv na vlastnosti a funkčnost součástek. V průběhu výroby substrátů jsou nedílnou součástí mycí procesy a jejich spolehlivost, díky nimž je možné vyrobit substráty vysoké kvality s co nejnižší možnou přítomností kontaminantů. V této práci budou představeny substráty na bázi křemíku, které mají současně největší podíl v polovodičové výrobě, a substráty na bázi karbidu křemíku (SiC), které jsou novinkou v polovodičovém průmyslu. Se zvyšující se elektromobilitou a požadavky na vlastnosti výkonových součástek se zvyšuje také poptávka SiC substrátů. Při jejich produkci je využíváno poznatků z technologie pro výrobu Si substrátů, ovšem monokrystalický SiC vykazuje mnohem větší tvrdost a chemickou odolnost, což v určitých segmentech výroby představuje odlišnosti. Velkou výzvou je samotný růst monokrystalického SiC, kvůli nemožnosti růstu krystalu z taveniny. Tyto skutečnosti činí výrobu SiC desek mnohem náročnější z ekonomického a technologického hlediska.

V první části práce je představen teoretický úvod k této problematice. Zabývá se zde procesem výroby monokrystalů, výrobou desek a objasněním základních rozdílů fyzikálních a elektrických vlastností SiC a Si substrátů. Dále je přiblížena problematika kontaminace v polovodičové výrobě, konkrétněji kovová kontaminace, která se řadí mezi potencionálně nejnebezpečnější. Největším problémem jsou prvky – železo, měď a nikl. Tyto prvky vykazují vysokou míru difuzivity a s tím spojenou degradaci materiálu pro výrobu výkonových součástek. Koncentrace těchto kontaminantů je v průběhu výroby sledována, nejčastěji metodami rozkladu z plynné fáze v kombinaci s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plasmatem (VPD-ICP-MS) a pomocí rentgenové fluorescence s totálním odrazem (TXRF), které jsou zde popsány a využity v experimentální části této práce. V poslední kapitole teoretické části jsou popsány mycí procesy nejčastěji využívané v polovodičové výrobě.

Experimentální část bakalářské práce popisuje cílenou kontaminaci desek, spolu s popisem vybraných mycích lázní a přístrojů využívající metody VPD-ICP-MS a TXRF pro hodnocení úrovně kontaminace na povrchu desek.

Závěrečná část práce obsahuje výsledky kontaminace na deskách před průchodem mycími lázněmi ve srovnání s úrovní kontaminace po průchodu lázněmi. Následuje porovnání efektivity mycích lázní pro Si desky a chování Si a SiC desek v lázni určené pro SiC desky. U mycích lázní s nedostatečnou efektivitou mycího procesu jsou navrženy postupy optimalizace pro zvýšení jejich efektivity.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Při výrobě polovodičových substrátů se klade velký důraz na prevenci před kontaminanty a jejich eliminaci. Kovové kontaminanty vytváří parazitní energiové hladiny v zakázaném pásu energií a tím způsobují nekontrolovatelné změny v elektrickém výkonu součástek nebo v procesu jejich výroby, proto je nutná jejich nepřítomnost nebo alespoň minimální koncentrace. V procesu výroby substrátů je potřeba omezit zdroje kontaminace a co nejefektivněji ji odstranit z povrchu, či objemu. Substráty prochází několika čistícími procesy, jejichž cílem je co nejmenší možná finální koncentrace nečistot.

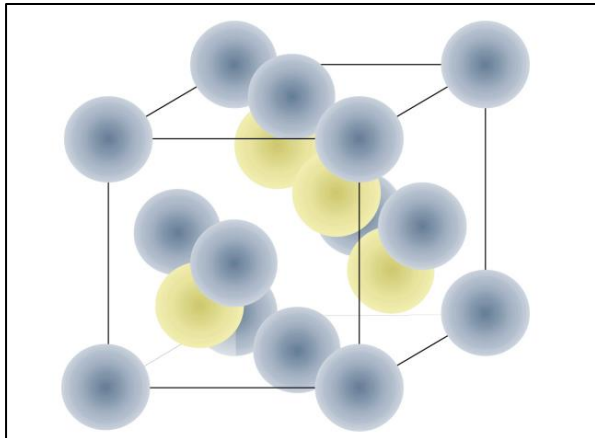
2.1 Výroba polovodičových substrátů

Hlavní podíl v polovodičové výrobě mají substráty z monokrystalického křemíku. V poslední době je pozornost zaměřena na substráty na bázi karbidu křemíku (SiC), díky jejich výborným fyzikálním a elektrickým vlastnostem. Jejich výroba je však mnohem komplikovanější, než v případě Si substrátu a je nutný vývoj efektivnějších mechanismů výroby. Se zvyšující se elektromobilitou jsou požadavky na vývoj SiC substrátů ještě o něco vyšší díky větší šířce zakázaného pásma energií, tepelné vodivosti a dalším vlastnostem.

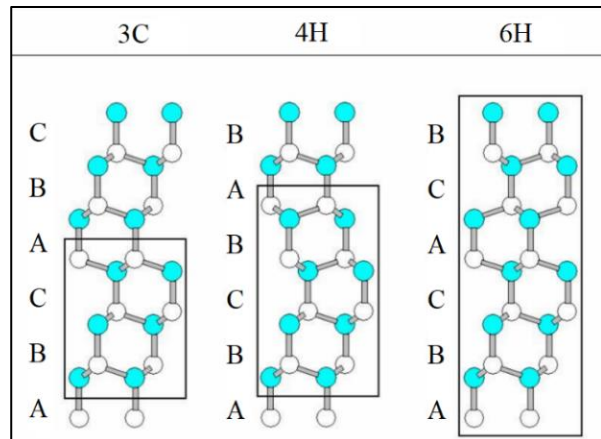
2.1.1 Růst a vlastnosti monokrystalických ingotů

Prvním krokem při výrobě polovodičových substrátů je výroba monokrystalu. Křemík krystalizuje do diamantové kubické krystalové mřížky, kde jsou atomy vázány kovalentní vazbou. Krystalovou mřížku tvoří dvě kubicky plošně centrované mřížky (FCC) vzájemně posunuté o $1/4$ tělesové úhlopříčky (viz obr. 1).

Monokrystaly SiC se mohou vyskytovat v různých krystalických strukturách označovaných jako polytypy. Technologicky nejzajímavější polytypy jsou 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC a 15R-SiC. Podle Ramsdellových symbolů (nX) je číslo n počet vrstev tvořících jednu opakující se sekvenci ve struktuře a písmeno X vyjadřuje typ krystalové soustavy (C – kubická, H – hexagonální, R – romboedrická neboli trigonální). Porovnání monokrystalických struktur můžeme vidět na obrázku 2. U SiC monokrystalů je přímá stechiometrie (50 % Si a 50 % C) a jsou vzájemně navázány kovalentní (88 %) a iontovou vazbou (12 %) [1, 2].



Obrázek 1: Schéma krystalové mřížky Si (šedé atomy Si se nachází v FCC poloze a světlé jsou atomy Si posunuty o 1/4 tělesové uhlopříčky) [3]



Obrázek 2: Schéma krystalové struktury 3C-SiC, 4H-SiC a 6H-SiC (modré atomy znázorňují Si a bílé znázorňují C) [4]

SiC polovodiče mají šířku zakázaného pásu 2,2-3,26 eV, vykazují asi 10× vyšší intenzitu průrazného elektrického pole a 3× vyšší tepelnou vodivost v porovnání s Si (viz tab. 1). Díky těmto vlastnostem dokáží pracovat s vyšší intenzitou elektrického pole a jsou tedy vhodné pro výkonové součástky.

Tabulka 1: Porovnání fyzikálních vlastností Si a významných polytypů SiC [1]

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
Šířka zakázaného pásma (eV)	2,2	3,26	3,0	1,1
Tepelná vodivost ($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$)	3,5-5	3,5-5	3,5-5	1,5
Průrazné elektrické pole $N_D=10^{17} cm^{-3}$ ($MV \cdot cm^{-1}$)	1,2	2	2,4	0,2
Typy dopantů	N, Al	N, Al, P, B	N, Al, P	B, P, As, Sb

Nejvýznamnějším způsobem výroby monokrystalu křemíku je metoda Czochralskiho. Do tažičky je vložen kelímek z křemenného skla naplněný polykrystalickým křemíkem. Zárodečný krystal je vložen do taveniny křemíku a tažen směrem nahoru. Rostlý krystal kopíruje krystalografickou orientaci zárodka a celý proces probíhá při proudění inertního plynu – argonu.

Výroba monokrystalického SiC je daleko složitější, kvůli neexistenci stechiometrického složení v tekuté fázi je obtížné růst monokrystal z taveniny. Nejvýznamnějším růstem monokrystalu SiC je metoda transportu z plynné fáze (PVT – angl. Physical Vapor Transport). Zdrojem pro růst krystalu je SiC prášek. Při zahřátí prášku na 2300 °C začne SiC stechiometricky sublimovat a kondenzuje v horní části peci na zárodečném krystalu udržovaném na nižší teplotě okolo 2200 °C. Monokrystalické ingoty SiC dosahují délky kolem

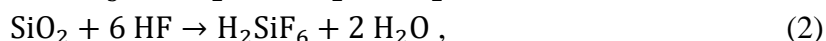
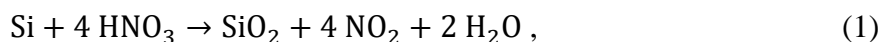
2,5-4 cm, oproti křemíku, které dosahují délky až 2 m. V procesu tažení se do krystalu zároveň přidávají příměsi – tzv. dopanty, které ovlivňují elektrickou vodivost substrátů. Typy dopantů jsou vypsány v tabulce 1.

2.1.2 Výroba polovodičových desek

Při výrobě Si desek je nutné projít několika mechanickými, fyzikálními a chemickými procesy. Monokrystal Si se pomocí diamantového drátořezu rozřeže na desky (viz obr. 3). Ingot je rozřezán pomocí tenkých drátů a brusné suspenze obsahující karbid křemíku. Hrany desek po řezání prochází broušením pomocí diamantového kotouče, deska je poté odolnější proti zaštipování v procesu výroby.

Povrch desky po průchodu drátořezem je nutné vyrovnat lapováním neboli oboustranným broušením, aby byl hladký a planoparalelní. Deska je hnána mezi dvěma lapovacími kotouči spolu s brusnou suspenzí obsahující korund nebo prášek karbidu křemíku.

Po lapování však zůstane část povrchu rovnoměrně narušena. Pro odstranění narušené oblasti se využívá leptání, nejčastěji roztokem HNO_3 a HF dle reakce [5]:



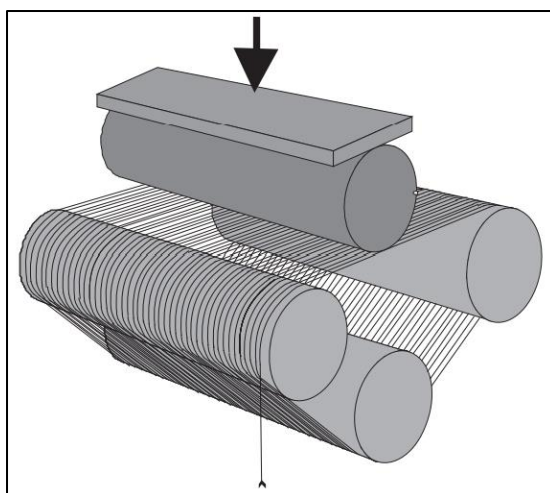
kde dochází také k odstranění části kontaminace pocházející z mechanických procesů. Leptání je ovlivněno typem a koncentrací dopantu.

U vysoce dopovaných desek je nutné nanést vrstvu oxidu křemíku na zadní stranu, kvůli odpařování dopantů v průběhu vysokoteplotních procesů. Vrstva se nanáší pomocí chemické depozice vrstev z plynné fáze (CVD – angl. Chemical Vapor Deposition) reakcí silanu a kyslíku.

Desky po leptání prochází chemicko-mechanickým procesem leštění pro vytvoření zrcadlového povrchu bez jakýchkoliv porušení. Desky jsou voskem připevněny na unášče a leštěny z jedné strany pomocí leštící podložky (typicky tvořenou porézním polyuretanem) a leštící směsí. Proces je rozdělen na více kroků. Na začátku dochází k většímu úběru materiálu a následně se úběr snižuje. Ke konci je povrch leštěn s minimálním úběrem do zrcadlově lesklého povrchu.

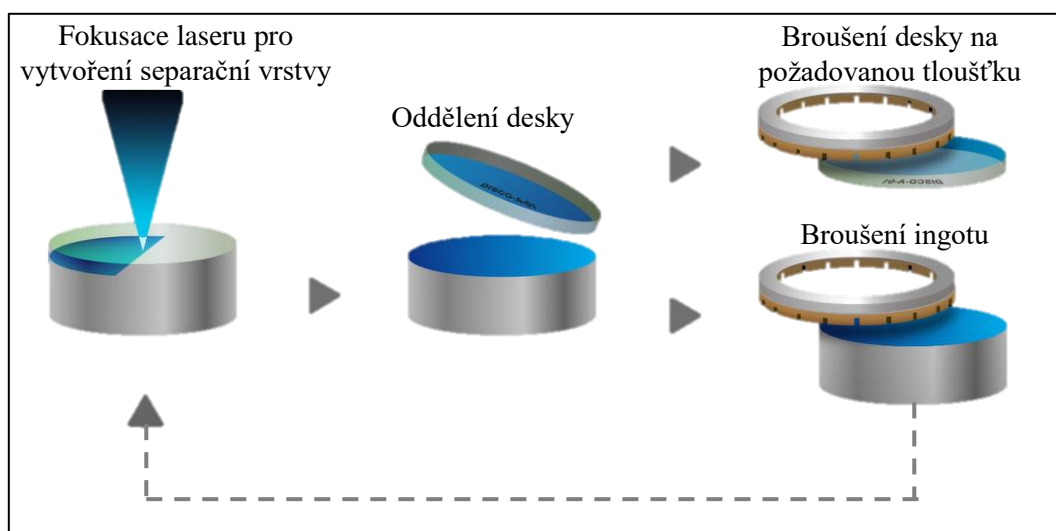
Leštěné desky mají na povrchu velké množství zbytků chemikálií, kovových iontů a částic. Je nezbytné je odstranit pomocí několika čistících procesů. Často využívaným postupem čištění je tzv. RCA proces skládající se z několika kroků, využívající kombinaci různých chemických sloučenin a oplachu. Čištění desek je dále více rozvedeno v kapitole 2.5.

Nakonec může být na vyleštěný povrch nanesena epitaxní vrstva s jinými elektrickými vlastnostmi než základní deska. Epitaxe je proces růstu Si nebo SiC vrstvy s odlišnou koncentrací dopantu a stejnou krystalografickou strukturou.



Obrázek 3: Schéma diamantového drátořezu [1]

Proces výroby SiC desek se mírně liší, jelikož ingot SiC je mnohem tvrdší a chemicky odolnější než ingot Si. Běžně se využívá řezání pomocí diamantového drátu, avšak proces zabere mnohonásobně více času, než je tomu u Si. Mezi nejnovější technologie pro výrobu desek patří přístroje na principu fokusace laserového paprsku z horní části ingotu pro vytvoření separační vrstvy narušením vazby Si-C v požadované hloubce a jejich následnému oddělení pomocí ultrazvuku (viz obr. 4). Tato technologie proces výrazně urychlí a omezí ztráty materiálu na minimum [6].



Obrázek 4: Schéma produkce SiC desek pomocí laserového ozařování [7]

Při leštění SiC desek se může využívat několika metod. Mezi nejčastější patří CMP (angl. Chemical Mechanical Polishing), které se však liší od CMP u Si. Důležitou roli zde hrají oxidanty (např. KMnO_3) a zeta potenciály koloidní směsi (SiO_2 a CeO_2), kdy jejich hodnoty v závislosti na velikosti pH mají vliv na rychlost úběru materiálu při leštění [8].

2.2 Kontaminace při výrobě substrátů

Za kontaminant je v polovodičové výrobě považována látka nebo struktura, která způsobuje nekontrolovatelné změny v elektrickém výkonu součástek nebo v procesu jejich výroby. Základní rozdělení kontaminantů je na: částicovou, organickou, kovovou a v některých případech kontaminace oxidy.

Kontaminace částicemi může být zároveň kontaminací kovovou i organickou. Částice nejčastěji pocházejí z poletavého prachu, zbytků rozpouštědel, plastových nádob nebo z otisků. Případné komplikace mohou způsobit při leptání, čištění nebo následném nanášení epitaxních vrstev a litografii.

Organická kontaminace je jedna z méně závažných kontaminací, jelikož při vysokoteplotních procesech je většina přeměněna na těkavé látky, ovšem problém může způsobit zbytkový uhlík na desce, který zapříčiňuje potíže, zejména při růstu epitaxních vrstev. Další potíže mohou být způsobeny silným navázáním organických molekul na povrch desek nebo látky bránící přístupu chemických látek pro odstranění přirozeného oxidu.

Nejzávažnějším typem kontaminace je kovová, kterou se budu v následujících kapitolách své práce zabývat.

2.2.1 Původ kovové kontaminace

Původ kovové kontaminace může být z plynné, kapalné nebo pevné fáze. Kontaminace z plynné fáze se objevuje při vysokoteplotních operacích nebo při CVD. Při vysokoteplotních operacích může dojít k difúzi kovů do objemu desky, což má za následek vytvoření nechtěných hladin v zakázaném pásu energií a tím způsobit nekontrolovatelné změny ve funkci součástek. Mezi kovy s největším rizikem negativního ovlivnění funkce součástek patří přechodné kovy.

Ke kontaminaci z kapalné fáze dochází při kontaktu desky s kontaminovanou kapalinou, často jí bývají přímo kapaliny při mycích procesech. Prvky s elektronegativitou větší, než 1,8 vzhledem ke křemíku snadno segregují z kontaminované kapaliny na povrch křemíkové desky (viz tab. 2). Aby se omezila kontaminace z kapalné fáze, je nutné použití chemikálií o co nejvyšší čistotě.

Tabulka 2: Hodnoty elektronegativity kovů vztažené ke křemíku [9]

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.3	1.4	1.6	1.8		2.2	2.2	2.2	1.9	1.7
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.3	1.9

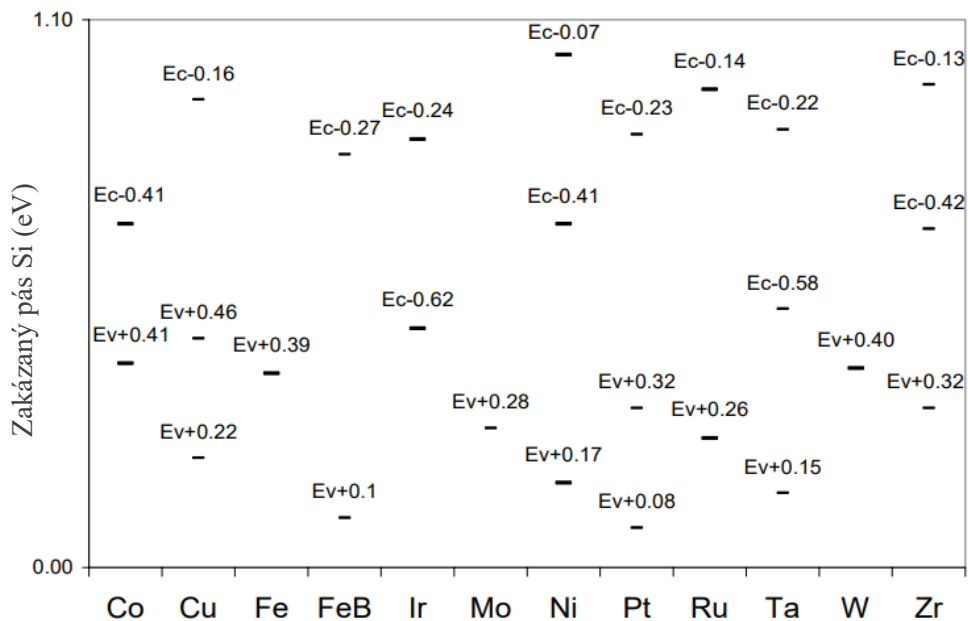
Kontaminace z pevné fáze může být způsobena jakýmkoliv mechanickým kontaktem s deskou. Příkladem je manipulace s kontaminovanou pinzetou, otisky prstů nebo kontaminované boxy určené pro přenos desek. Dokonce teflonová pinzeta může časem kontaminovat desku

kovovými nečistotami. U tohoto druhu kontaminace nehrozí riziko vícenásobné kontaminace, spíše lokální kontaminace konkrétní desky.

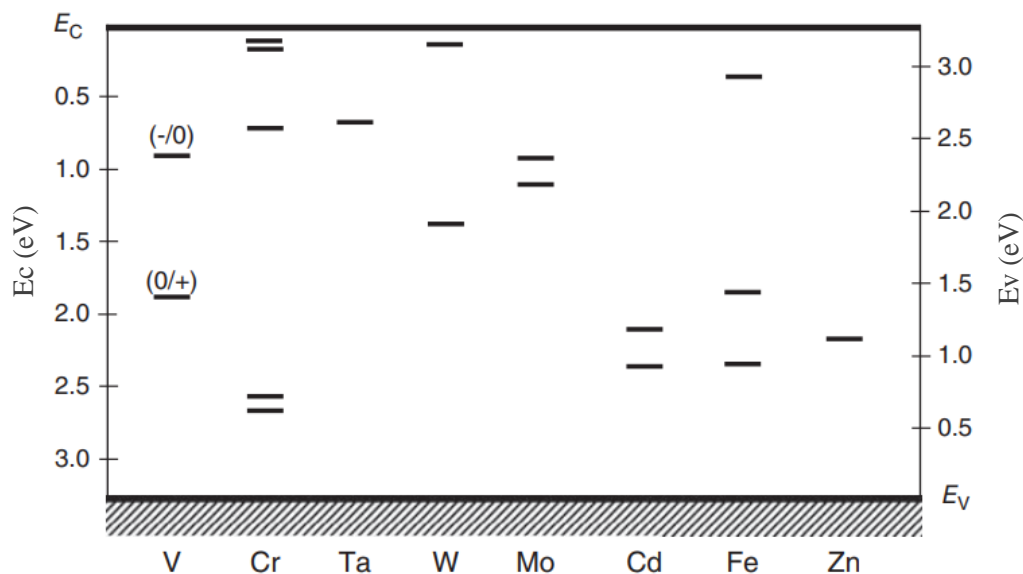
Při výrobě desek je snadnější vyvarovat se kontaminaci, než ji následně odstraňovat. Výroba desek probíhá v čistých prostorech. Každá operace je jinak náchylná ke kontaminaci, a proto probíhají v prostorech o různých třídách čistoty. Při tzv. mokrých procesech je nutné používání již zmiňovaných chemikálií o největší čistotě a je důležité zamezit kontaktu kovových částí přístroje s deskou.

2.2.2 Dopad na funkčnost součástek

Přechodné kovy jako kontaminanty jsou elektricky aktivní a pokud by nebyly odstraněny, dojde k difuzi do substrátu a vzniku donorových nebo akceptorových hladin v pásu zakázaných energií. Hladiny kovových kontaminantů v oblasti zakázaného pásu Si jsou znázorněny na obr. 5 a 4H-SiC na obr. 6. V důsledku těchto hladin vytváří kontaminanty generační a rekombinační centra pro nositele náboje. Prvky se stavem blízko středu zakázaného pásu jeví velkou frekvencí generace a rekombinace. Čím je větší frekvence, tím více je ovlivněna doba života minoritních nositelů nábojů. Kovové nečistoty mohou vést k degradaci součástek a jejich nespolehlivosti. Dále také negativně ovlivňují epitaxní růst vrstev v podobě strukturálních defektů. Přípustné koncentrace kovů v objemu jsou méně než 10^{10} at./cm³ [3].



Obrázek 5: Graf polohy hladin kovových kontaminantů v zakázaném pásu křemíku, kde Ev je vzdálenost od valenčního pásu a Ec je vzdálenost od vodivostního pásu [10]



Obrázek 6: Graf polohy hladin kovových kontaminantů v zakázaném pásu 4H-SiC. Úrovně hladin jsou určeny podle vzdálenosti od vodivostního pásu (E_c) a od valenčního pásu (E_v) [1]

2.3 Vlastnosti a chování kovových kontaminantů

Důležité vlastnosti přechodných kovů, které definují jejich chování v polovodiči jsou rozpustnost a difuzivita. Tato kapitola bude více zaměřena na 3d přechodné kovy. Železo, měď a nikl vykazují vysokou difuzivitu a jsou potenciálně nejnebezpečnějšími při výrobě polovodičových substrátů. V případě ostatních kovů jako je například hliník, vápník, zinek nebo chrom, dochází k rozpuštění v nativním oxidu a nemají tak velký vliv na životnost minoritních nositelů. Dále budou v kapitole rozvedeny pouze informace ohledně železa a mědi, jelikož tvoří extrémy v difuzivitě a precipitačních vlastnostech.

Rozpustnost kovů udává maximální možné množství kovu rozpuštěné v objemu za daných teplot a rovnovážných podmínek [10]. Rozpustností a difuzivitou je ovlivněna difúze kovů do objemu. Závislosti rozpustnosti a difuzivity kovů na teplotě jsou znázorněny na obrázku 7 a 8. Následující Arrheniova rovnice popisuje teplotní závislost rozpustnosti kovů při teplotách nižších, než eutektický bod [9]:

$$S = S_0 \exp\left(S_s - \frac{H_s}{kT}\right) \quad (3)$$

kde S_0 je teplotně nezávislý preexponenciální faktor, S_s a H_s jsou entropie, respektive entalpie roztoku a k Boltzmanova konstanta.

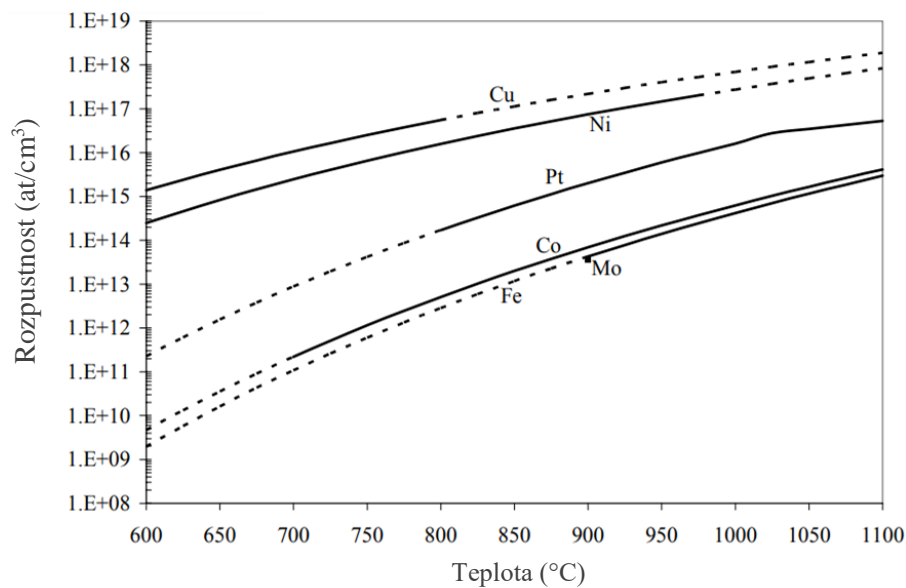
Kovy s vysokou rozpustností a koeficientem difuzivity, jako je například měď nebo nikl, přednostně precipitují (shlukují se) na povrch nebo do objemu. Naopak železo jeví nižší difuzivitu a precipituje do objemu. Teplotní závislost difuzivního koeficientu můžeme popsat Arrheniovým vztahem [9]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (4)$$

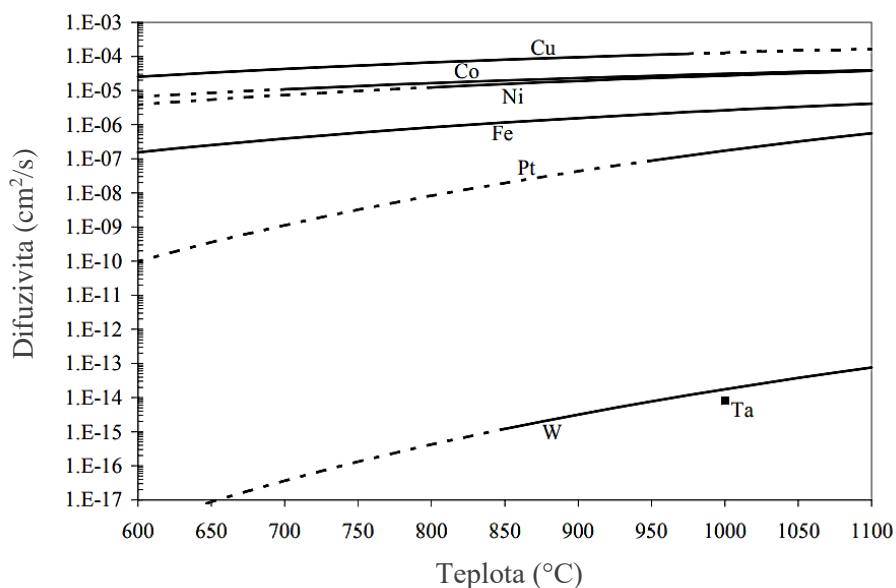
kde D_0 je teplotně nezávislý preexponenciální faktor, H_m migrační entalpie a k Boltzmanova konstanta.

V porovnání SiC a Si desek, je SiC za stejných teplotních podmínek méně citlivý na difúzi kovů, protože má podstatně nižší hodnoty difuzivity [11].

Dále může docházet k formování komplexů s dopanty přítomnými v substrátu. Forma kovu přítomného v mřížce křemíku závisí na rozpustnosti daného kovu a teplotních procesech, kterými substrát projde. Pokud koncentrace kovu překročí mez rozpustnosti, kovy začnou precipitovat, obvykle ve formě silicidů. K tomuto ději dochází při ochlazení desky po vysokoteplotních operacích. Přítomnost precipitátů, stejně jako kovů rozpuštěných v objemu, způsobuje snížení doby života minoritních nositelů náboje a zvýšení svodového proudu. Kovy se na povrchu mohou vyskytovat ve formě oxidů, křemičitanů nebo elementárních kovů [5, 12].



Obrázek 7: Graf závislosti rozpustnosti kovů v křemíku na teplotě [10]



Obrázek 8: Graf závislosti difuzivity kovů v křemíku na teplotě [10]

2.3.1 Železo

Mezi již zmiňovanými třemi nejdůležitějšími 3d přechodnými kovy má železo nejnižší difuzivitu. Elektricky aktivní a stabilní je v intersticiální poloze mřížky. Intersticiální Fe se vyskytuje v neutrálním, nebo pozitivně nabitým stavu. Díky jeho reaktivitě tvoří více než 30 různých komplexů a je známo okolo 20 hladin v zakázaném pásu energií spojených s železem.

V křemíku vodivostního typu P tvoří donor-akceptorové páry FeB. Tento pár vykazuje donorovou hladinu s aktivační energií $E_V = 0,1$ eV od okraje valenčního pásu a akceptorovou hladinu $E_C = -0,27$ eV (viz obr. 5). FeB pár je při pokojové teplotě stabilní, při dosažení teploty 200 °C disociuje. Železo tvoří elektricky aktivní komplexy mimo jiné s hliníkem, galiem, zlatem, zinkem nebo kyslíkem.

Rozpustnost v křemíku roste s teplotou až po teplotu eutektického bodu (1207 °C), při jeho překročení začne klesat (pro fázi FeSi₂). Přičemž rozpustnost při 1200 °C je kolem 10¹⁶ cm⁻³ a při 800 °C kolem 3×10¹² cm⁻³ [12]. Difuzivita intersticiálního železa (Fe_i) v křemíku je experimentálně popsána následujícím vztahem [9]:

$$D(\text{Fe}_i) = 1,3 \times 10^{-3} e^{\left(\frac{-0,68 \text{ eV}}{kT}\right)} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (4)$$

pro: 30 °C < T < 1200 °C.

Precipitáty železa ve formě silicidů v objemu desky jsou méně časté, než precipitáty mědi nebo niklu, kvůli nižší rozpustnosti. Mezi nejčastější silicidy patří kubický ε-FeSi, tetragonální α-FeSi₂ nebo kubický Fe₃Si.

Zdrojem železné kontaminace může být jakýkoliv kontakt s železným nástrojem nebo nerezovou ocelí.

2.3.2 Měď

Kontaminace mědi při výrobě monokrystalu je málo pravděpodobná, při produkci desek je už však větší, jelikož má měď hodnotu elektronegativity 1,9 v porovnání s křemíkem 1,8. Tím měď snadno segreguje v tzv. mokrych procesech jako je čištění, leptání nebo leštění. Měď má nejvyšší hodnoty rozpustnosti a difuzivity ze všech 3d přechodných kovů. Snadno difunduje k povrchu desky během chladících procesů po vysokoteplotních procesech, kde precipituje. Precipitáty Cu ve formě silicidů jsou stabilní ve formě Cu₃Si.

Již pouze malé množství rozpuštěné mědi je elektricky aktivní a tvoří hluboké energetické hladiny. Rozpustnost při 500-800 °C je dána následující rovnicí [9]:

$$S = 5 \times 10^{22} e^{\left(2,4 - \frac{1,49 \text{ eV}}{kT}\right)} \text{ cm}^{-3} \quad (5)$$

Pozitivně nabitý intersticiální iont Cu_i⁺ má difuzivitu závislou nejen na teplotě, ale také na vodivostním typu a koncentraci dopantu v daném substrátu. Difuzivita kladně nabitého iontu intersticiálního mědi je dána vztahem [14]:

$$D(\text{Cu}_i^+) = 3,0 \times 10^{-4} e^{\left(\frac{-0,18 \text{ eV}}{kT}\right)} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (6)$$

pro: - 8 °C < T < 900 °C.

Nejčastějším zdrojem mědi jsou chemikálie z „mokrých“ procesů jako je leptání, čištění, lapování nebo leštění.

2.3.3 Další kovové kontaminanty

Nikl patří mezi kovy s velkým vlivem na funkčnost součástek. Má velmi vysokou rozpustnost a difuzivitu. Svými vlastnostmi se nejvíce blíží mědi. Při růstu monokrystalu se v objemu vyskytuje výjimečně, občas se může ovšem vyskytnout na povrchu po procesu leštění desek. Při vyšších teplotách tvoří velmi rychle silicidy (Ni_2Si , NiSi a NiSi_2).

Kontaminace rtutí je u substrátů vzácná. Při kontrolním měření měrného odporu na deskách se však využívá nedestruktivní metody pomocí rtuťové sondy (Hg-CV, angl. Hg – Capacitance-Voltage), kdy je deska v kontaktu s kapalnou rtutí. Zbytky rtuti na desce mohou způsobit kontaminaci čistících lázní. Rtuť kontaminované desky se kvůli ekonomickým důvodům nevyřazují, je proto nutné zajistit spolehlivou analýzu a čištění desek.

2.4 Detekce kovové kontaminace

Detekci kontaminace můžeme rozdělit na 3 části: detekce celkového obsahu koncentrace nečistot, detekce rozpuštěných nečistot a detekce precipitátů. V průběhu výroby substrátu se sleduje koncentrace kontaminace a její lokace.

Při detekci koncentrace nečistot se dá využít několika analytických metod jako například hmotnostní spektrometrie, atomové absorpce, emisní spektrometrie nebo rentgenové fluorescence. Dále budou rozvedeny více pouze metody rentgenové fluorescence s totálním odrazem (TXRF – angl. Total Reflection X-ray Fluorescence) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS – angl. Inductively Coupled Plasma-Mass-Spectrometry), které budou primárně využívány v praktické části.

Detekce rozpuštěných nečistot v objemu probíhá měřením koncentrace nositelů náboje a doby života minoritních nositelů náboje, která je úměrná koncentraci elektricky aktivních nečistot. Jedna z metod je elektron spinová rezonance (ESR – angl. Electron Spin Resonance) založená na zkoumání rozložení energií spinu nepárového elektronu v magnetickém poli. Dobu života minoritních nositelů náboje lze měřit také metodou světlem indukovaného elektrického povrchového potenciálu (SPV – angl. Surface Photovoltage). Dopadající záření na desku generuje nositele náboje difundujícího do objemu a interagujícího s danými poruchami, precipitáty nebo dopanty. Naměřená intenzita SPV signálu pak určuje efektivní dobu života minoritních nositelů náboje v substrátu.

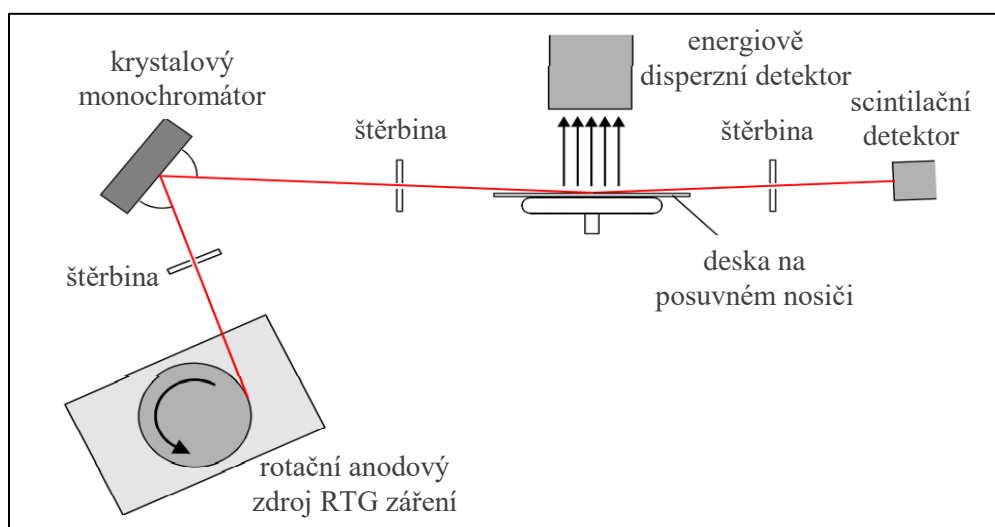
Precipitáty kovů mohou být měřeny pomocí selektivního leptání povrchu křemíku určeného k prokázání povrchové precipitace (angl. Haze test). Nejdříve deska projde krátkým vysokoteplotním procesem ($1050\text{ }^\circ\text{C}$), intersticiální kovové nečistoty začnou precipitovat během ochlazování a jsou odhaleny po selektivním leptání pomocí bodového světla.

2.4.1 Rentgenová fluorescence s totálním odrazem (TXRF)

TXRF je nedestruktivní fyzikální metoda využívající rentgenového záření a následné detekce vyzářené fluorescence. Výhodou je mapování kontaminace v různých bodech na desce, hlavní nevýhodou je možnost měření desek pouze s leštěným povrchem. Monochromatický svazek rentgenového záření o dostatečné energii dopadá na povrch desky a dochází k vyražení

elektronu z vnitřního orbitalu atomu. Tento jev se nazývá fotoelektrický efekt a vyražený elektron – fotoelektron. Atom se nachází v energeticky nestabilním stavu, místo po vyraženém elektronu je zaplněno elektronem z vyšší energetické hladiny a přebytek jeho energie je vyzářen ve formě fluorescenčního záření, což se projeví ve spektru charakteristickou čarou. Rozdíl energií mezi hladinami je typický pro každý prvek. Rentgenové záření dopadá na povrch desky pod menším než kritickým úhlem, tím dojde k totálnímu odrazu paprsku a nedochází k zahlcení detektoru, to umožňuje metodě dosáhnout velmi nízkých detekčních limitů. Záření je schopno proniknout do hloubky 3 nm až 1 μm pod povrch desky.

RTG paprsek je generován v rotačním anodovém generátoru, pokračuje přes krystalový monochromátor a dopadá na desku. Paprsek může být generovaný wolframovým budícím zářením, které dopadá pod úhlem $0,09^\circ$ nebo generovaný molybdenem pod úhlem $0,03^\circ$. Fluorescenční záření je detekováno energiově disperzním detektorem a odražený RTG paprsek dopadá na scintilační detektor sloužící k přesnému nastavení výšky a úhlu desky (viz obr. 9). Detekční limity TXRF se pohybují okolo $3 \cdot 10^{10}$ - $1 \cdot 10^{11}$ at/cm^2 v závislosti na povrchu desky v procesu výroby a na detekujícím prvku. Výsledkem měření TXRF je fluorescenční spektrum [5, 9, 12].

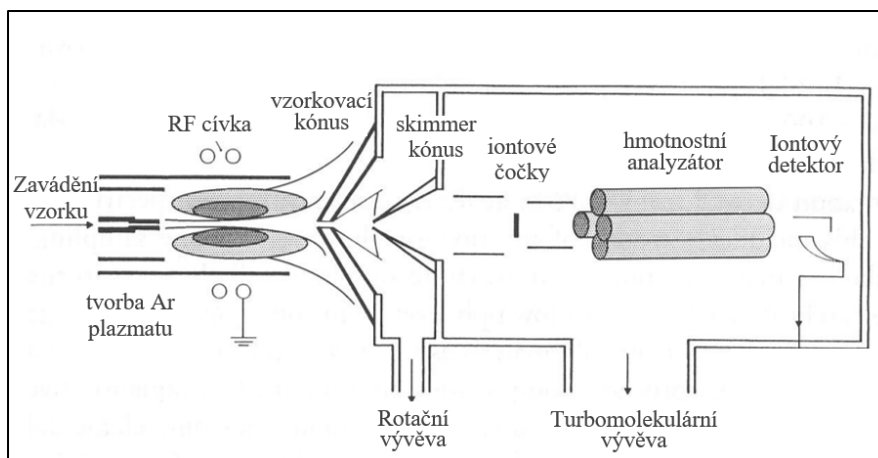


Obrázek 9: Schéma zařízení TXRF [15]

2.4.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

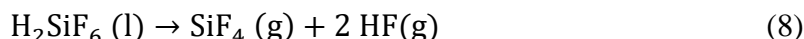
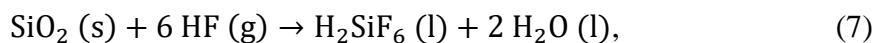
Analýza ICP-MS má široký rozsah měřitelných prvků s nízkými detekčními limity okolo $1,5 \cdot 10^8$ - $1,6 \cdot 10^{10}$ at/cm^2 v závislosti na prvku. Výhodou i zároveň nevýhodou může být zprůměrovaná úroveň kontaminace z velké plochy desky, touto metodou nelze měřit lokální kontaminaci. Analýza začíná nasátím roztoku vzorku do nebulizéru, kde je rozprašen na jemný aerosol pomocí proudu plynného argonu. Aerosol pokračuje do vysokoteplotního argonového plazmatu, ve kterém je atomizován a ionizován. Konec plazmové hlavice je umístěn uvnitř radiofrekvenční (RF) cívky. Dochází ke tvorbě oblaku kladně nabitých iontů. Ionty vzorku putují přes vzorkovací kónus a skimmer kónus do oblasti iontových čoček určených k fokusaci iontového paprsku. Následují do kvadrupólového analyzátoru nacházejícího se ve vakuu, kde

jsou separovány na základě poměru jejich hmotnosti ku velikosti náboje. Koncentrace jednotlivých iontů jsou stanovovány elektronovým násobičem. Schéma přístroje ICP-MS je zobrazeno na obr. 10.

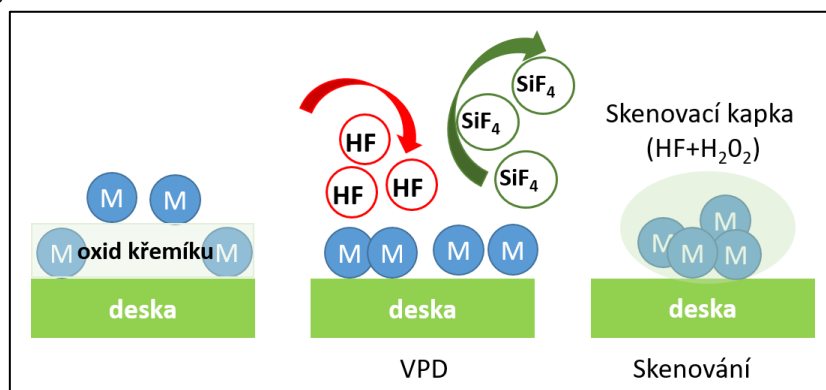


Obrázek 10: Schéma zařízení ICP-MS [10]

ICP-MS je většinou využívána společně s metodou rozkladu v plynné fázi (VPD – angl. Vapor Phase Decomposition). Pomocí VPD se získávají vzorky pro následné měření ICP-MS. VPD je analytická destruktivní metoda, která využívá rozkladu nativního oxidu křemíku z plynné fáze. Proces VPD je znázorněn na obrázku 11. Deska je umístěna do komory odolné parám kyseliny fluorovodíkové. V komoře nejprve proudí proud suchého dusíku a následně jsou generovány páry HF odleptávající oxid křemíku dle následujících reakcí [16]:



Povrch s vrstvou nativního SiO_2 má hydrofilní vlastnosti, po jeho odleptání jeví povrch desky hydrofobní vlastnosti. Desku je tak možné oskenovat kapkou skenovacího roztoku obsahující peroxid vodíku a kyselinu fluorovodíkovou. Kapka v sobě rozpustí kontaminanty přítomné na povrchu desky a může být dále analyzována pomocí ICP-MS. VPD je také možné využít v kombinaci s TXRF nanesením skenovací kapky na čistou desku a následnou analýzou odparku kapky.



Obrázek 11: Schéma procesu VPD, symbol M značí kovovou kontaminaci

2.5 Čistící procesy

Příprava ultračistých substrátů je v polovodičové výrobě klíčem spolehlivosti součástek. Efektivní čištění desek je nejdůležitější ve fázi před vysokoteplotními operacemi s deskou. Spočívá v odstranění kontaminantů, ale zároveň je nutné nepoškodit povrch desky. Ačkoliv jsou procesy čištění mokrou cestou efektivní, jejich nadměrná spotřeba vody a chemikálií vedla v minulosti k vývoji jiných metod, jako jsou fyzikální čistící metody suchou cestou – čištění z plynné fáze nebo superkritické fluidní čištění.

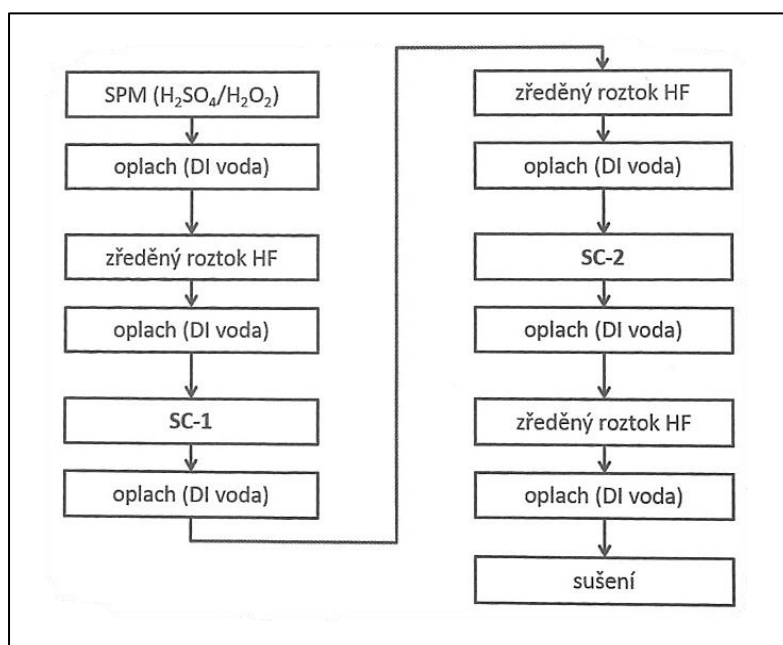
2.5.1 Čištění Si desek metodou RCA

Nejdůležitější metodu v čištění mokrou cestou je proces RCA vyvinutý firmou Radio Corporation of America v 60. letech minulého století. Metoda má 2 základní procesy: standardní čištění 1 (SC-1 – angl. Standard Clean 1) a standardní čištění 2 (SC-2 – angl. Standard Clean 2). Dnes je RCA čištění upravené a obsahuje mnohem více kroků (viz obr. 12).

Prvním krokem je mytí substrátů v roztoku kyseliny sírové (98%) a peroxidu vodíku (30%) tzv. SPM (nebo Piraña) sloužící k pomocnému odstranění organické a malé části kovové kontaminace. Obvykle jsou dané látky v poměru 2 : 1 až 4 : 1 a mytí probíhá 10-15 min při teplotách 100-130 °C.

Po lázni je deska kontaminována sírou, kterou lze spolehlivě odstranit v lázni zředěné HF. Někdy se také nahrazuje peroxid vodíku ozonem a používá se tzv. SOM lázeň, kdy ozon přerušuje dvojně a trojně vazby organických sloučenin za tvorby rozpustných sloučenin.

V lázni zředěné HF (49%) s deionizovanou vodou (DIW/ DI voda) dochází k odstranění oxidu křemíku z povrchu desky a mění se tak povrch z hydrofilního na hydrofobní (povrch Si desky bude terminován vodíkem). HF také dokáže odstraňovat kovovou kontaminaci, vyjma některých kovů (Cu, Ag, Au).



Obrázek 12: Schéma rozšířeného postupu RCA čištění [5]

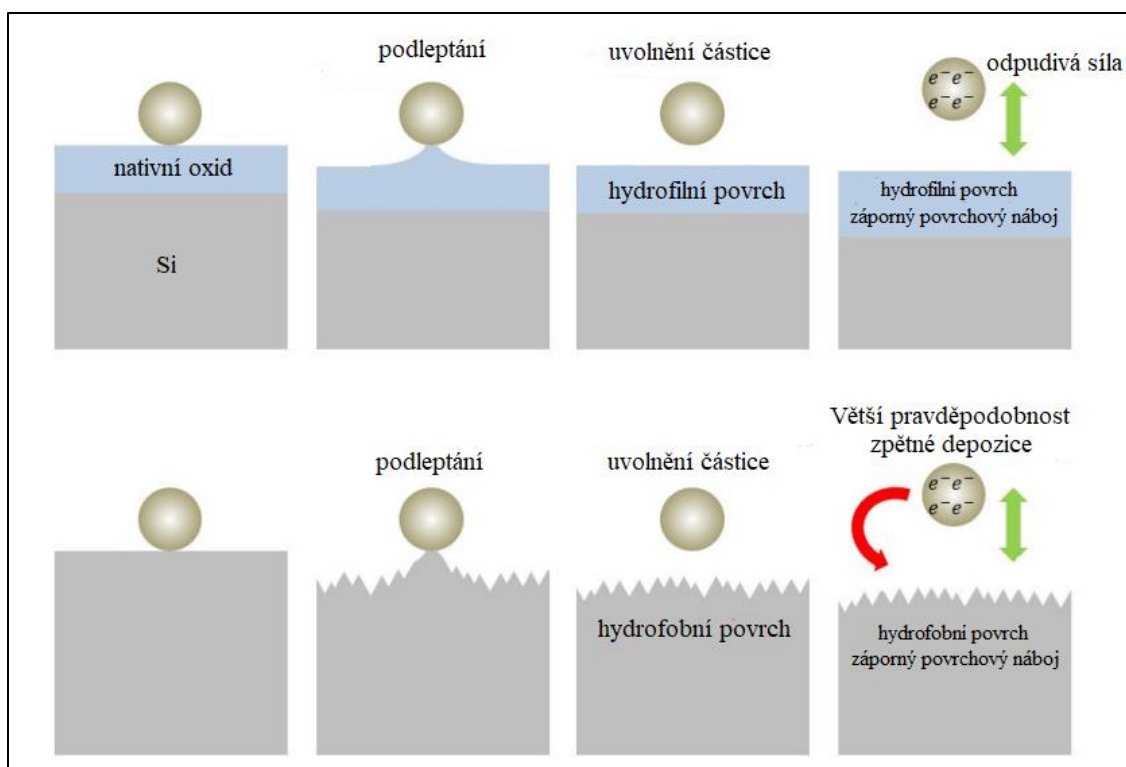
SC-1 díky slabým oxidačním účinkům odstraňuje slabou organickou kontaminaci, částičky a slabou kovovou kontaminaci (resp. kovy tvořící rozpustné komplexy v zásaditém prostředí). Základní parametry SC-1 lázně můžeme vidět v tabulce 3. Dnes se více přikláníme ke zředěnějším roztokům a nižším teplotám z ekonomických důvodů. Důležitou vlastností v odstraňování nečistot je rozpouštění tenké vrstvy nativního oxidu a zároveň přibližně stejnou rychlostí vytváření nového oxidu. Přítomnost peroxidu vodíku může mimo jiné zapříčinit leptání samotného křemíku, což je v případě čištění nežádoucí. Jednak se zvyšuje drsnost povrchu a jednak po odstranění nativního oxidu je povrch desky hydrofobní, což zvyšuje možnost zpětné depozice nečistot na povrch, jako je znázorněno na obrázku 13. Rychlost leptání Si závisí na koncentraci NH_4OH v roztoku a jeho teplotě.

Při odstraňování částic z povrchu desky jsou důležité hodnoty Zeta potenciálů. Existuje závislost Zeta potenciálu částic na pH SC-1 lázně: pokud má lázeň nízké pH, zeta potenciál částic je kladný a naopak. Povrch Si desky má hodnotu -23 mV [5]. Pokud budou hodnoty opačného znaménka, bude docházet k depozici částic na povrch desek v roztoku.

Tabulka 3: Základní parametry RCA čištění [17]

	Chemické složení	Poměr chemikálií	Teplota (°C)	Čas (min)
	NH_4OH (29%)	1 : 1 : 5		
SC-1	H_2O_2 (30%)	až	75-85	10-20
	H_2O	1 : 2 : 7		
	HCl (37%)	1 : 1 : 6		
SC-2	H_2O_2 (30%)	až	75-85	10-20
	H_2O	1 : 2 : 8		

V lázni bývají přítomny také komplexotvorné látky, které slouží k tvorbě velmi stabilních komplexů spolu s kovy a zabráňují zpětné depozici kovů na povrch. Mezi nejčastější komplexotvorné látky patří mimo jiné kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) nebo kyselina diethylentriaminpenta(methylenfosfonová) (DTPMP).



Obrázek 13: Mechanismus odstraňování částic v SC-1 lázni, kde šedá část značí Si substrát. [18]

SC-2 lázeň je složena z HCl, H₂O₂ a H₂O. Hlavní parametry lázně můžeme vidět v tabulce č. 3. Byla navržena pro odstraňování zbytkových kovů a hydroxidů kovů (např. Al(OH)₃ nebo Fe(OH)₃). Oxiduje a rozpouští kovy, vyjma stříbra. Kvůli nestabilitě H₂O₂ v SC-2, ale i SC-1, je nutné neustále obnovovat mycí lázeň.

2.5.2 Suché čisticí procesy

Velké množství chemikálií a s tím spojené náklady vedly k vývoji čisticích metod za sucha. Čištění v plynné fázi, může a nemusí být tak úplně suché, pokud se bude jednat o páry. S tímto čištěním přichází několik výhod, jako je nepřítomnost sušení nebo rychlost, ale není tak účinné jako čištění za mokra, proto jsou tyto procesy spíše doplňkové. Při čištění suchou cestou nedochází k odstraňování částicové kontaminace, naopak může částice generovat a je vhodná spíše pro slabě kontaminované povrchy. Mezi hlavní suché metody patří: čištění z plynné fáze, vypařování, UV záření, laserové ozařování, reakce s plynnými radikály generovanými plazmou, atd.

Hlavní kroky čištění z plynné fáze jsou: transport plynného reaktantu k povrchu desky, jeho adsorpce na povrch, následná reakce s kontaminantem, desorpce produktu, transport produktů a zbytků reaktantů z povrchu. Výhodou je, že v plynné fázi není projev specifického povrchového napětí tak silný jako u kapaliny.

2.5.3 Superkritické fluidní čištění

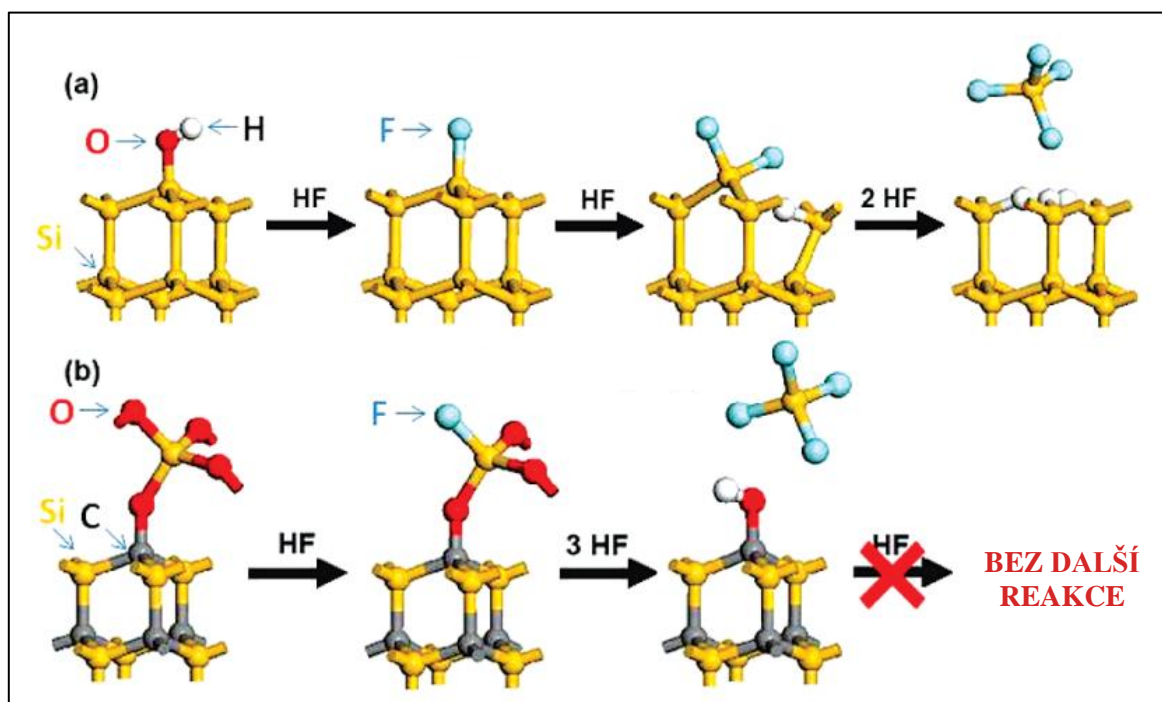
Superkritické kapaliny jsou definovány jako sloučeniny ve stavu nad jejich kritickým tlakem a teplotou, kdy jsou jejich vlastnosti mezi kapalinou a plynem. Fluidní čištění spojuje hlavní výhody čištění za sucha a za mokra. Tyto tekutiny mají velmi nízkou viskozitu, vyšší hustotu a zanedbatelný projev povrchového napětí v kontrastu s čištěním za mokra. Pro čištění Si

se využívá především CO_2 , který má superkritický stav nad teplotou $31\text{ }^\circ\text{C}$ a tlakem 75 barů. Pro vyšší efektivitu čistícího procesu mohou být přidávány chelatační činidla, povrchově aktivní látky nebo rozpouštědla. Důvodem nízkého využití v praxi je nedokonalá stávající technologie.

2.5.4 Čištění SiC desek

Čištění SiC desek je stále ve vývoji. U nynějších procesů se vychází z poznatků čištění Si desek a případně jsou procesy optimalizovány. Běžně se využívá SPM mytí, SC-1 s pomocnými komplexotvornými činidly a také kombinace HCl a HF. Mytí SC-2 nemá dostatečně efektivní účinek na SiC desky, jako ve srovnání s Si [11].

Potíže nejen při čištění SiC desek tvoří fakt, že odstranění vrstvy SiO_2 z povrchu desky není možné. U Si desek se vrstva SiO_2 odstraňuje z povrchu pomocí HF, povrch desky je terminován vodíkem a stává se hydrofobní. Právě hydrofobní povrch je v procesu výroby Si desek často využíván. U SiC není možné zajistit hydrofobicitu povrchu s pomocí účinku HF (viz obr. 14) [19].



Obrázek 14: Schématické porovnání účinku HF na povrchu Si desky (111) (a) a SiC desky (C-strana; 0001) (B) [19]

Podle *Kubo a spol.* [20] při ponoru SiC desky do roztoku HF navázaný fluor na uhlík na povrchu desky může způsobit v určité míře degradaci vlastností SiC desky zmenšením šířky zakázaného pásma. Toto tvrzení je podloženo prozatím pouze počítačovými simulacemi a HF se ve výrobě běžně používá.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část probíhala v čistých prostorech o třídě čistoty 3 dle normy ISO (kde je povoleno množství 237 částic větších než 0,2 μm na metr kubický) ve firmě ON Semiconductor Czech Republic v Rožnově pod Radhoštěm.

3.1 Použité materiály

K experimentu byly použity křemíkové desky slabě legované borem určené pro testy kontaminace o velikosti 150 mm v průměru a tloušťce 525 μm . Monokrystal byl vyroben metodou Czochralskiho o krystalografické orientaci (100). Druhým typem desek byly SiC dopované dusíkem o velikosti 150 mm v průměru a tloušťce 350 μm . Jednalo se o krystalografickou strukturu 4H-SiC a orientaci (0001). Monokrystal byl vyroben metodou PVT.

Při cílené kontaminaci byl použit víceprvkový roztok v 5% HNO_3 od firmy Analytika. Prvky v roztoku byly o čistotě 99,5-99,999 % (Ag, Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) a koncentraci 10 mg/l. Druhou složkou roztoku pro cílenou kontaminaci byla deionizovaná voda.

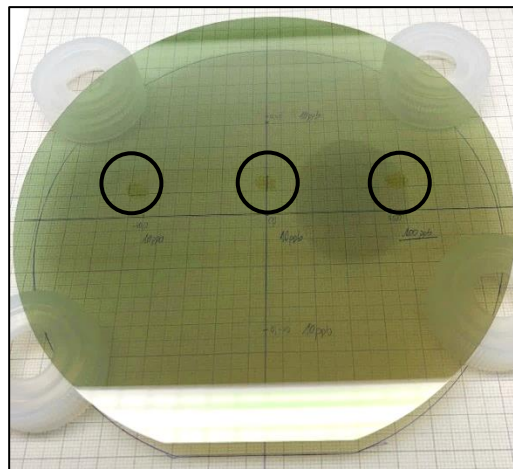
3.2 Cílená kontaminace desek

Pro ověření mycích lázní Si desek byly desky zakontaminovány víceprvkovým roztokem o koncentraci 10, 100 a 1000 ppb v několika bodech o celkovém objemu 100 μl (viz obr. 15). Ověření probíhalo celkem u 4 různých mycích lázní (viz tab. 4). Každou mycí lázní prošly desky o již zmíněných 3 koncentracích a referenční deska.

Na ověření mycí lázně SiC desek byly využity Si desky a SiC desky. Si desky byly zakontaminovány stejným způsobem jako u ověření mycích lázní pro Si desky. U SiC desek bylo nutno vybrat jinou metodu měření, a proto bylo také nezbytné zakontaminovat desky odlišným způsobem. SiC desky byly zakontaminovány stejnými roztoky ve třech bodech na desce (souřadnice: [0;0]; [-40;0]; [40;0]) v objemu 4 μl na bod (viz obr. 16).



Obrázek 15: Cíleně kontaminovaná Si deska



Obrázek 16: Cíleně kontaminovaná SiC deska v daných souřadnicích

3.3 Mycí lázně

Pro tento experiment bylo vybráno celkem 5 mycích lázní (viz tab. 4), z toho 4 na Si desky a 1 na SiC desky. Cíleně kontaminované desky se nechaly projít lázněmi před koncem životnosti lázně, aby se zamezilo možné kontaminaci výrobních desek. Následně byla sledována efektivita mycích lázní.

Tabulka 4: Charakteristika mycích lázní určených pro experiment

Lázeň	Kroky	Složení a poměry	čas (min)	teplota (°C)
1. Mycí linka po BSD (Si)	oplach	N ₂ (g)	6	
	SC-1	DIW : H ₂ O ₂ (30%) : NH ₄ OH (29%) + EDTA 5 : 1 : 1	6	75
	oplach	DIW	8	
	HF	DIW : HF (50%) 23 : 0,5	1	
	oplach	DIW	8	
	SC-1	DIW : H ₂ O ₂ (30%) : NH ₄ OH (29%) + EDTA 5 : 1 : 1	6	30
	oplach	DIW	6	
2. JST (Si)	SC-1	DIW : H ₂ O ₂ (30%) : NH ₄ OH (29%) 66,4 : 1,3 : 1,3	3	60
	oplach	DIW	1	
	HF + H ₂ O ₂	DIW : HF (49%) : H ₂ O ₂ (30%) 76,5 : 1 : 10	3	50
	oplach	DIW	3	
3. SPEC (Si)	SC-1	DIW : H ₂ O ₂ (30%) : NH ₄ OH (29%) 5 : 1 : 1	3	70
	oplach	DIW	1	
	HF + H ₂ O ₂	DIW : HF (49%) : H ₂ O ₂ (30%) 32 : 0,5 : 5	3	50
	oplach	DIW	2,5	
4. STROZA (Si)	1.	CH ₃ COOH (99%) : HNO ₃ (65%) : HF (49%) 3 : 15 : 0,3	20 s	20-25
	oplach	DIW	6	
	HF + H ₂ O ₂	DIW : HF (49%) : H ₂ O ₂ (30%) 33 : 5 : 5	4	30-35
	oplach	DIW	7	
5. AP&S (SiC)	HF + HCl	DIW : HF (49%) : HCl (37%) 67,1 : 1 : 1,9	10	25
	oplach	DIW	10	
	SC-1	DIW : H ₂ O ₂ (30%) : NH ₄ OH (29%) + DTPMP a ultrazvuk 5 : 0,1 : 0,1	4	25
	oplach	DIW	3 x 6	

3.4 Zařízení pro měření kontaminace

3.4.1 VPD-ICP-MS

Pro měření povrchové kontaminace Si desek byly využity přístroje Pad-Fume (GeMeTec) a ICP-MS (Agilent 7700s). V kombinaci těchto přístrojů je možno dosáhnout detekčních limitů $1 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{13}$ at/cm².

Přístroj Pad-Fume (viz obr. 17) funguje na principu VPD a slouží na přípravu povrchu desky pro další měření. Pomocí generování par HF dochází v komoře ke sleptávání nativního SiO₂. Sleptáním oxidu získáme hydrofobní povrch (povrch desky je terminován vodíky) potřebný pro získání vzorku pomocí skenovací kapky, která sesbírá povrchovou kontaminaci na desce.

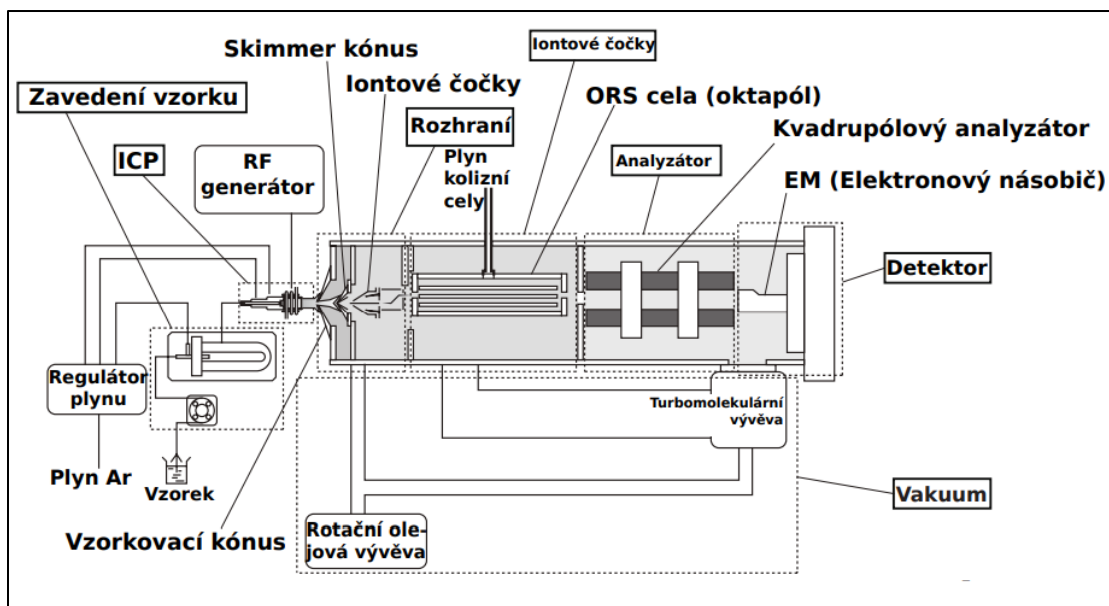
Deska byla leptaná v parách HF po dobu 5 min a následně pomocí skenovací 100 µl kapky (49% HF : 30% H₂O₂; 1 : 49) získán vzorek pro analýzu ICP-MS, který je zředěn DI vodou na 1,5 ml a změřen. Přístroj ICP-MS je zobrazen na obr. 18 a schéma zařízení na obr. 19.



Obrázek 17: Zařízení Pad-Fume. Horní část tvoří kopule odolná parám HF a ve spodní části přístroje se nachází zásobní láhev s HF.



Obrázek 18: Zařízení ICP-MS (Agilent 7700s) s autosamplerem v levé části obrázku



Obrázek 19: Schéma zařízení ICP-MS (Agilent 7700s) [21]

3.4.2 TXRF

Pro měření SiC desek byla využita metoda TXRF, přístroj TREX 610Tx (Technos) (viz obr. 21). Při měření byla použita wolframová katoda (40 kV, 40 mA), úhel dopadu monochromatického RTG svazku byl $0,09^\circ$. Plocha analyzovaného bodu je 1 cm^2 . Detekční limit je $1 \cdot 10^{10} \text{ at./cm}^2$ a pro některé prvky až $5 \cdot 10^9 \text{ at./cm}^2$. Prvky detekovatelné přístrojem TREX 610Tx jsou zaznačeny v obr. 20.

IA																		VIIIA	
H																			He
Li	Be																		Ne
Na	Mg																		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts			Og
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			Lr

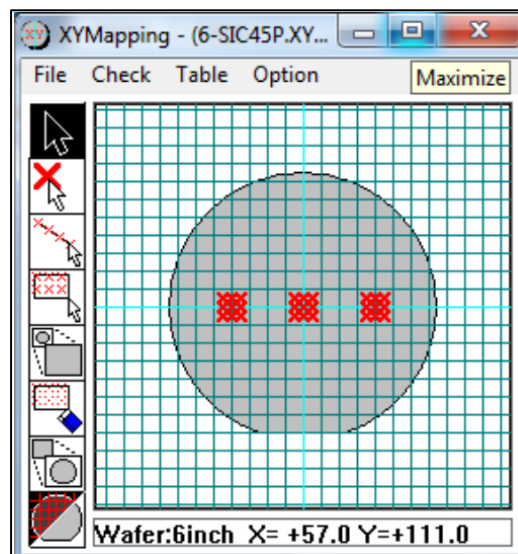
Obrázek 20: Periodická tabulka prvků s vyznačenými prvky detekovatelnými metodou TXRF. Zeleně označené prvky jsou detekovatelné wolframovým zdrojem, modře vyznačené jsou detekovatelné molybdenovým zdrojem a červeně mohou být detekovatelné, ale obtížně

SiC desky nelze změřit pomocí metody VPD-ICP-MS, jelikož je nutný hydrofobní povrch k získání vzorku, který není možný u SiC desek zajistit. Proto je TXRF vhodná metoda, jelikož zde hydrofobní povrch není nutný. Desky se vloží do zásobníku a všechny se natočí do stejné police fazetou nahoru. Následně jsou vloženy do přístroje, který si jednotlivě odeberá desky do

komory pro měření. Měření bylo nastaveno na 3 dané souřadnice ([0;0]; [-40;0]; [40;0]) a bylo přidáno dalších 8 bodů okolo každé souřadnice, celkem tedy na každé desce bylo měřeno 27 bodů (viz Obr. 22). Analýza 1 bodu trvala 500 s.



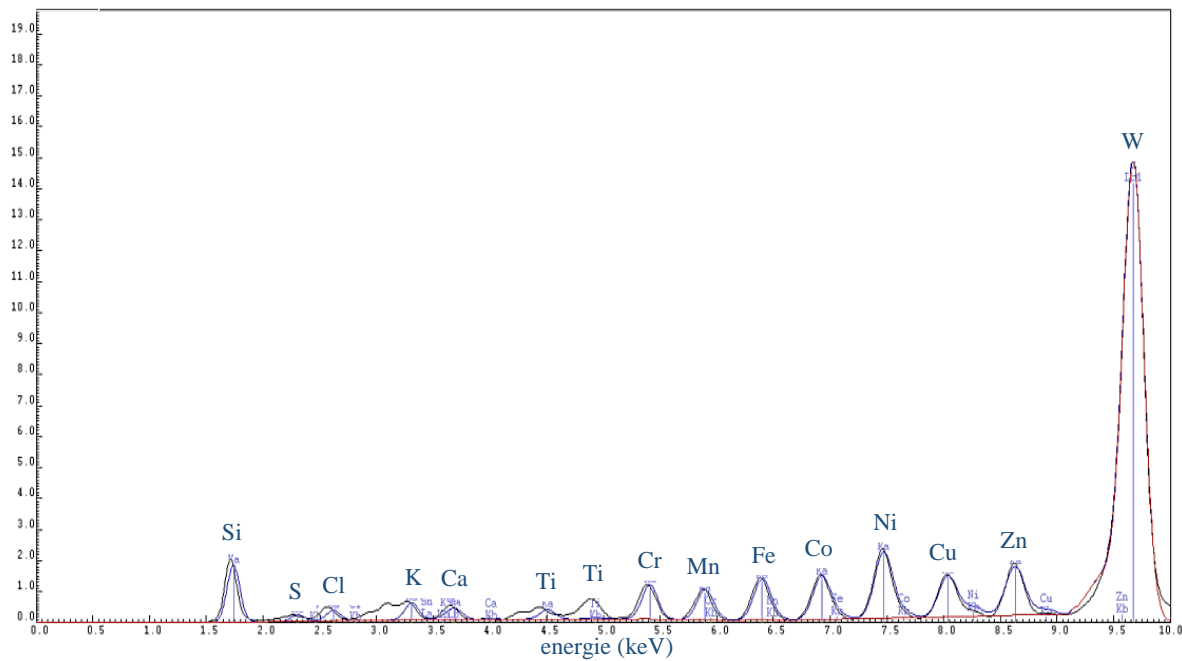
Obrázek 21: přístroj TREX 610Tx



Obrázek 22: Mapa rozložení 27 bodů měřených na SiC desce

I (CPS)

Quant. Cond.: STDFEA09



Obrázek 23: Příklad fluorescenčního spektra pro desku o zakontaminování 1 000 ppb před mycí lázní

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky cílené kontaminace desek před mycí lázní

Koncentrace roztoků pro kontaminaci desek byla ověřena pomocí ICP-MS. Dále byly změřeny zakontaminované desky před průchodem mycími lázněmi, jejichž výsledky (viz tab. 5 a 6) jsou výchozí pro srovnání úrovně kontaminace desek po mycích lázních. Hodnoty koncentrace kontaminačních roztoků byly zvoleny v rozmezí pro poskytnutí objektivního výsledku, ale zároveň aby neohrožily výrobu desek. Pro porovnání kontaminace na deskách byly vybrány 3 prvky, konkrétně železo, nikl a měď. Tyto prvky jsou v při výrobě desek nejvíce sledovány, kvůli nejvyšší míře difuzivity a dopadu na funkčnost výkonových součástek. Jejich maximální přípustná koncentrace na povrchu desky je stanovena interními požadavky firmy na čistotu desek na $1 \cdot 10^{11}$ at./cm². Desky se podařilo zakontaminovat s nepatrným rozdílem podle očekávání.

Tabulka 5: Měření koncentrace zakontaminovaných Si desek z ICP-MS (barevné označení: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční koncentrace, zelená – přípustná koncentrace)

prvek	spodní detekční limit přístroje	10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	referenční deska
Fe (at./cm ²)	4,0E+09	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
Ni (at./cm ²)	8,6E+08	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
Cu (at./cm ²)	8,1E+08	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08

Tabulka 6: Měření koncentrace zakontaminovaných SiC desek z TXRF (barevné označení: červená – nepřijatelná konc., žlutá – hraniční konc., zelená – přípustná konc.)

prvek	spodní detekční limit přístroje	10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	referenční deska
Fe (at./cm ²)	1,0E+10	1,8E+11	9,3E+11	5,7E+12	<1,0E+10
Ni (at./cm ²)	1,0E+10	2,5E+11	8,9E+11	9,1E+12	<1,0E+10
Cu (at./cm ²)	1,0E+10	7,0E+10	7,0E+11	4,0E+12	<1,0E+10

4.2 Výsledky mycích lázní pro Si desky

4.2.1 Mycí lázeň po BSD

Mycí linka po BSD slouží k odstranění zbytků abrasiva a ostatních nežádoucích nečistot z procesu zhmoždění zadní strany desky (BSD – angl. Back Side Damage). Mycí proces se skládá z SC-1 mytí s EDTA při 75 °C, následuje roztok zředěné HF a posledním krokem je SC-1 s EDTA při teplotě 30 °C. Výsledné hodnoty úrovně kontaminace po lázni můžeme vidět v tabulce č.7.

Tabulka 7: Hodnoty úrovně kontaminace desek – mycí lázeň po BSD (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přijatelná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázni	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
	limit			1E+11	
	po lázni	8,8E+10	3,3E+10	4,0E+10	4,0E+11
Ni (at./cm ²)	před lázni	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
	limit			1E+11	
	po lázni	9,4E+09	8,6E+08	2,3E+09	5,8E+10
Cu (at./cm ²)	před lázni	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08
	limit			1E+11	
	po lázni	8,2E+08	8,9E+08	1,2E+09	3,5E+09

Hodnoty koncentrace železa po lázni jsou vyšší, ovšem v limitu. Desky o původní kontaminaci 10 ppb měly mírně vyšší koncentraci železa, než před průchodem lázni. Na referenční desce po průchodu lázni byla koncentrace kontaminace nad přípustným limitem. Tyto hodnoty mohly být ovlivněny prostředím, ve kterém se mycí linka nachází. Mycí linka po BSD se nachází v třídě čistoty 7 dle normy ISO, kde je přípustná koncentrace částic 1 000 krát vyšší, než ve třídě čistoty 3, kde byly desky měřeny a kontaminovány. Dále mohlo v lázni dojít k rekontaminaci železem, jelikož desky procházely lázni před koncem její životnosti, ovšem tohle je málo pravděpodobné vzhledem k přítomnosti EDTA v mycích roztocích, které slouží k zabránění zpětné depozici částic na povrch desky. Výsledné hodnoty referenční desky nebyly dle očekávání, pro další postup by bylo vhodné zopakování experimentu, které už by bylo nad časový rámec této práce.

4.2.2 Mycí lázeň JST

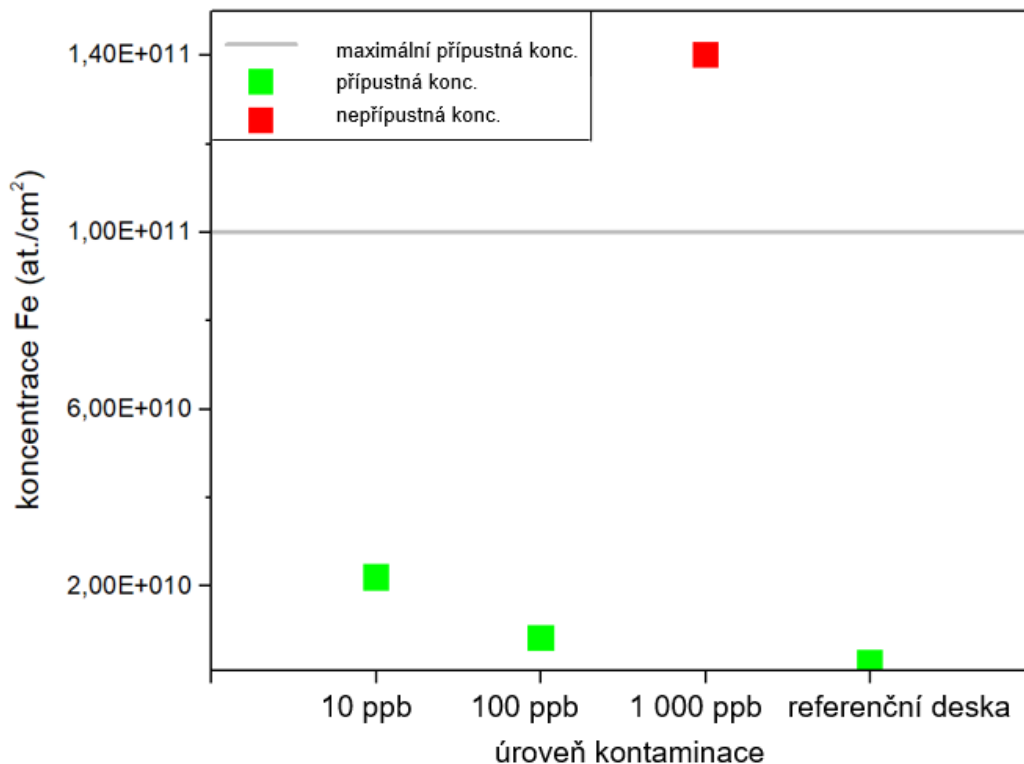
Mycí lázeň JST slouží k odstranění kontaminantů z desek před procesem nanášení vrstev pomocí chemické depozice vrstev z plynné fáze (CVD). Obsahuje 2 hlavní mycí kroky – SC-1 čištění při teplotě 60 °C a HF + H₂O₂ čištění při teplotě 50 °C. Výsledky mycí lázně jsou shrnuty v tabulce č. 8.

Jediný problém mycí lázni způsobily desky o původní koncentraci 1 000 ppb, kdy si s tak vysokou koncentrací lázeň nedokázala poradit a hodnoty koncentrace železa zůstaly nad přípustným limitem. Referenční deska vykazuje standardní hodnoty úrovně kontaminace. Pro větší efektivitu lázně by bylo vhodné využít vyšších koncentrací látek v mycím kroku SC-1 a HF + H₂O₂, případně upravit teploty v procesních vanách.

Tabulka 8: Hodnoty úrovně kontaminace desek – mycí lázeň JST (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přijatelná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázní	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
	limit		1E+11		
	po lázni	2,2E+10	8,3E+09	1,6E+11	2,8E+09
Ni (at./cm ²)	před lázní	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,6E+08	<8,6E+08	6,7E+09	<8,6E+08
Cu (at./cm ²)	před lázní	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	1,1E+09	7,3E+08	6,1E+09	<8,1E+08

Na obrázku č. 24 můžeme vidět grafické porovnání výsledků úrovně kontaminace železem desek po průchodu lázní. Šedá čára značí maximální přípustnou koncentraci železa na povrchu desky.



Obrázek 24: Porovnání úrovně kontaminace Si desky železem po mycí lázni po BSD na daných deskách

4.2.3 Mycí lázeň SPEC

Mycí lázeň SPEC slouží k odstranění nečistot po leptání desek, ve kterém dochází k finálnímu odstranění materiálu po mechanickém broušení. Složení mycí lázně je obdobné jako u lázně JST, jen o vyšších koncentracích mycích roztoků.

Úroveň kontaminace desek prošlých mycí lázní SPEC je dostačující (viz tab. 9). Lázeň si spolehlivě poradila se všemi prvky o daných koncentracích. Veškeré naměřené hodnoty jsou pod maximální přípustnou hodnotou kontaminace. Další optimalizace mycí lázně nejsou potřeba.

Mycí lázeň JST obsahuje obdobné kroky, lišící se pouze v koncentracích roztoků a teplotě v procesních vanách (viz tab. 4). Výsledky v mycí lázni SPEC jsou dostačující, úpravami již zmíněných podmínek je tedy možno dosáhnout umytí desek i o větší míře zakontaminování také v mycí lázni JST.

Tabulka 9: Hodnoty úrovně kontaminace desek – mycí lázeň SPEC (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přípustná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázni	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
	limit		1E+11		
	po lázni	6,5E+09	2,1E+09	1,1E+10	1,1E+10
Ni (at./cm ²)	před lázni	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,6E+08	<8,6E+08	<8,6E+08	<8,6E+08
Cu (at./cm ²)	před lázni	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,1E+08	<8,1E+08	1,7E+09	<8,1E+08

4.2.4 Mycí lázeň STROZA

Mycí lázeň STROZA se využívá k odstranění nečistot po kyselinovém leptání desek. Lázeň se skládá ze 2 mycích kroků. Prvním je roztok směsi kyselin (CH₃COOH, HNO₃ a HF) při teplotě 20-25 °C. Druhým krokem je roztok HF a H₂O₂ o teplotě 30-35 °C, který má nejvyšší koncentrace těchto kyselin v porovnání s ostatními mycími procesy obsahující stejný krok.

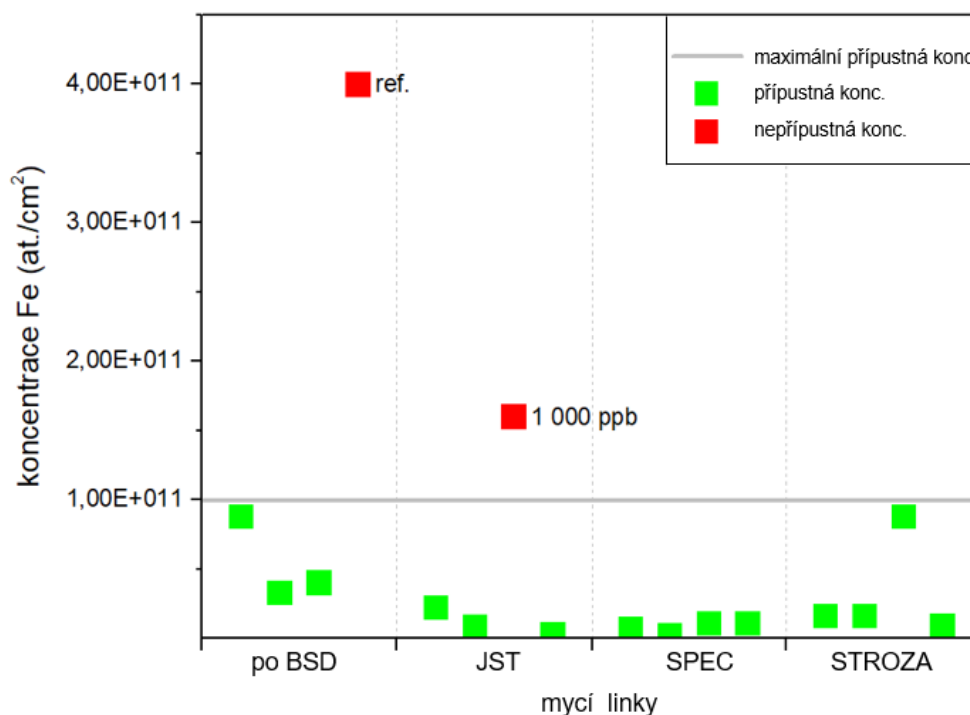
V lázni byly spolehlivě umyty veškeré desky na hodnotu kontaminace pod limitem maximální přípustné koncentrace (viz tab. 10). Na povrchu desky zůstala vyšší koncentrace železa, což je běžný jev u většiny mycích lázní, pokud jsou hodnoty v limitu. Pro tuto lázeň nejsou nutné další optimalizace.

Tabulka 10: Hodnoty úrovně kontaminace desek – mycí lázeň STROZA (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přípustná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázní	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
	limit		1E+11		
	po lázni	1,6E+10	1,6E+10	8,8E+10	9,4E+09
Ni (at./cm ²)	před lázní	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,6E+08	9,3E+08	2,6E+09	<8,6E+08
Cu (at./cm ²)	před lázní	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,1E+08	<8,1E+08	<8,1E+08	<8,1E+08

4.2.5 Srovnání mycích lázní

Jediný problém po průchodu mycími lázněmi způsobila kontaminace desek železem, kdy se dvěma lázním nepodařilo spolehlivě železo umýt. Na obrázku 25 můžeme vidět srovnání kontaminace železem na jednotlivých deskách prošlých mycími lázněmi. Šedá čára značí maximální přípustnou koncentraci kontaminantů, červené body značí desky nad tímto limitem a zelené body značí desky v limitu kontaminace. Desky jsou na ose x seřazeny následovně: 10 ppb, 100 ppb, 1 000 ppb a referenční deska.



Obrázek 25: Porovnání úrovně kontaminace železem po jednotlivých lázních (desky na ose x jsou u jednotlivých lázní v pořadí: 10 ppb, 100 ppb, 1 000 ppb a referenční deska)

U mycí lázně po BSD došlo ke kontaminaci referenční desky, což je neobvyklé a nežádoucí. Mycí lázni JST způsobily problém desky o původní koncentraci železa 1 000 ppb, kterou lázeň nedokázala spolehlivě umýt. Lázeň JST v porovnání s lázní SPEC obsahuje mycí roztoky o nižších koncentracích. Zvýšením koncentrací mycích roztoků by způsobilo spolehlivé mytí více kontaminovaných desek jako u lázně SPEC. V mycí lázni STROZA nebyl objeven problém se spolehlivostí mytí desek, proto její optimalizace není nutná. Důvodem je nejvyšší koncentrace mycího roztoku v porovnání s ostatními lázněmi.

4.3 Výsledky mycí lázně pro SiC desky

Mycí lázni AP&S se nechaly projít Si i SiC desky. Jednak pro ověření kontaminace na TXRF i ICP-MS, ale také pro srovnání chování obou druhů desek v jedné lázni. První mycí krok obsahuje HF a HCl, následuje SC-1 s DTPMP a ultrazvukem pro co nejúčinnější odstranění částic. V tabulce č. 11 můžeme vidět výsledky Si desek prošlých lázní a měřených pomocí metody ICP-MS.

Tabulka 11: Hodnoty úrovně kontaminace Si desek – mycí lázeň AP&S (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přípustná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázni	8,7E+10	8,0E+11	5,9E+12	<4,0E+09
	limit		1E+11		
	po lázni	2,0E+09	2,0E+09	3,2E+09	3,2E+09
Ni (at./cm ²)	před lázni	1,0E+11	8,7E+11	6,8E+12	<8,6E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	<8,6E+08	<8,6E+08	<8,6E+08	<8,6E+08
Cu (at./cm ²)	před lázni	8,0E+10	7,0E+11	6,1E+12	<8,1E+08
	limit		1E+11		
	po lázni	2,6E+09	2,0E+09	3,5E+09	3,9E+09

Lázeň s Si deskami neměla nejmenší problém a v porovnání s lázněmi na Si desky byla tato nejúčinnější. Velkou roli v čištění hraje již zmiňovaný přídavek DTPMP a ultrazvuk v lázni SC-1.

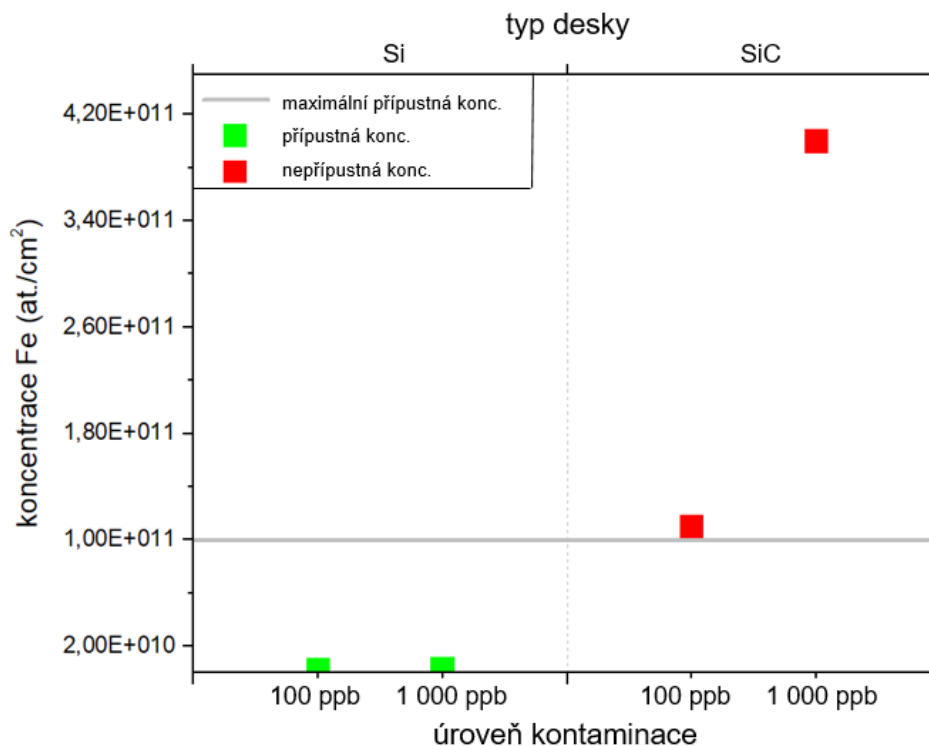
V tabulce č. 11 můžeme vidět výsledky měření SiC desek pomocí metody TXRF. Hodnoty úrovně kontaminace po lázni nejsou všechny v limitu jako u Si desek. Po lázni na deskách o úrovni kontaminace 100 a 1 000 ppb zůstalo železo o koncentraci $1,1 \cdot 10^{11}$ at./cm², respektive $4,0 \cdot 10^{11}$ at./cm². Tyto hodnoty nejsou přípustné pro další zpracování desek. Technologie čištění SiC desek je v neustálém procesu vývoje, proto občas k vyšším koncentracím kontaminantů při výrobě desek dochází a je nutno následně znovu přemýt celou sadu desek. Vyšší koncentrace kontaminantů na SiC deskách v porovnání s Si deskami je částečně daný nemožností odstranění nativní vrstvy oxidu z povrchu desky při čištění pomocí HF, což u Si desek hraje roli při jejich

čištění. Ke zpětné depozici nemohlo dojít, jelikož referenční deska je v pořádku. Pro zvýšení efektivity mycí lázně by bylo vhodné zvýšit teploty mycích roztoků v procesních vanách z původních 25 °C, podobně jako u ostatních lázní.

Tabulka 12: Hodnoty úrovně kontaminace SiC desek měřené metodou TXRF – mycí lázeň AP&S (barevné zvýraznění: červená – nepřijatelná koncentrace, žlutá – hraniční konc., zelená – přijatelná konc.)

Prvek		10 ppb	100 ppb	1 000 ppb	Referenční deska
Fe (at./cm ²)	před lázní	1,8E+11	9,3E+11	5,7E+12	<1,0E+10
	limit		1E+11		
	po lázni	<1,0E+10	1,1E+11	4,0E+11	<1,0E+10
Ni (at./cm ²)	před lázní	2,5E+11	8,9E+11	9,1E+12	<1,0E+10
	limit		1E+11		
	po lázni	<1,0E+10	1,6E+10	8,5E+10	<1,0E+10
Cu (at./cm ²)	před lázní	7,0E+10	7,0E+11	4,0E+12	<1,0E+10
	limit		1E+11		
	po lázni	<1,0E+10	<1,0E+10	<1,0E+10	<1,0E+10

Na obr. 26 můžeme vidět srovnání efektivity mycí lázně AP&S na Si deskách, které lázeň umyla dostatečně a na SiC deskách, kde se nepodařilo umýt kontaminaci železem na požadovanou hodnotu.



Obrázek 26: Porovnání úrovně kontaminace železem na Si a SiC deskách o úrovních kontaminace 100 a 1 000 ppb po lázni AP&S

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo měření cíleně kontaminovaných Si a SiC desek pomocí metody TXRF a VPD-ICP-MS a následné vyhodnocení efektivity a optimalizace mycích lázní.

Pro experimentální část byly cíleně kontaminovány desky víceprvkovým roztokem určeným pro měření ultrastopové analýzy. Dále pak byla sledována kontaminace železa, niklu a mědi. Desky byly změřeny po zakontaminování a tyto hodnoty byly výchozí pro srovnání úrovně kontaminace desek po čištění v mycích lázních. Každou lázni také procházela referenční deska. Mycí lázně pro Si desky byly celkem 4 – mycí lázeň po BSD, JST, SPEC a STROZA. Efektivita a spolehlivost mycí lázně pro SiC desky byla sledována na mycí lázni AP&S.

Účinnost mycí lázně po BSD nebyla dostačující. Referenční deska vykazovala vyšší než přípustnou kontaminaci železem. Mohlo zde dojít k různým rekontaminacím, ať už z prostředí, ve kterém se mycí linka nachází nebo z mycích roztoků. Ostatní desky vykazovaly standardní hodnoty. Druhým nedostatečně efektivním mytím prošly desky v lázni JST, kdy desky o úrovni kontaminace 1 000 ppb vykazovaly opět vyšší hodnoty kontaminace železem. Zde je dost pravděpodobné, že mycí lázeň o takovém složení nedokáže umýt kontaminaci železem o tak vysokých koncentracích. Referenční deska měla standardní hodnoty úrovně koncentrace železa, k rekontaminaci dojít nemohlo. Desky po mycích procesech lázní SPEC a STROZA měly koncentraci železa, niklu i mědi v limitu, a proto nebyl potřeba žádný další návrh optimalizace. Jediný kontaminant, který měly lázně pro Si desky problém umýt, bylo železo. Koncentrace mědi a niklu byly po průchodu všemi lázněmi v limitu.

Při ověření efektivity mycí lázně AP&S pro SiC desky byly využity SiC i Si desky. SiC desky je možno měřit pouze metodou TXRF a Si desky byly použity pro měření pomocí metody ICP-MS. Experiment na obou typech desek byl také proveden z důvodu porovnání účinnosti odstranění kontaminantů ze dvou typů desek ve stejné lázni. Si desky po průchodu lázní vykazovaly velmi nízké koncentrace všech kontaminantů, dokonce nižší, než po lázních určených pro Si desky. SiC desky měly po změření na TXRF vyšší než přípustnou koncentraci železa. Nejedná se o neobvyklý stav, jelikož je technologie vývoje mycích lázní pro SiC desky stále nová, ovšem se jedná o stav nežádoucí a desky v takovém případě musí znovu projít mycí lázni. Možná optimalizace lázně byla zmíněna v dané kapitole.

Z výsledku je jasně patrné, že největší problém v mycích procesech způsobuje kontaminace železem, která je nejhůře odstranitelná z povrchu desky. Odstranění kontaminantů z povrchu Si desek je v lázni AP&S mnohem efektivnější než u SiC desek.

Literatura

- [1] KIMOTO, Tsunenobu a James A. COOPER. Fundamentals of Silicon Carbide Technology. Wiley-IEEE Press, 2014. ISBN 978-1-118-31352-7.
- [2] HARRIS, Garry L. Properties of silicon carbide. IEE, INSPEC, 1995. ISBN 0852968701.
- [3] LINDROOS, Veikko, Markku TILLI, Ari LEHTO a Teruaki MOTOOKA. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. William Andrew, 2010. ISBN 978-0-8155-1594-4.
- [4] MITRIDIS, Savas. Physics of Advanced Materials Winter School 2008 Determination of lattice site location of impurities in compound semiconductors, by transmission electron microscopy. 2011.
- [5] PÁNEK, Petr a kolektiv. Základy technologie výroby polovodičů. Druhé vydání. CERM, 2021. ISBN 978-80-7623-060-6.
- [6] HIRATA, Kazuya. New laser slicing technology named KABRA process enables high speed and high efficiency SiC slicing. Proc. SPIE, 2018. Dostupné z: doi:10.1117/12.2291458
- [7] KABRA!zen. DISCO [online]. 2019 [cit. 2021-11-18]. Dostupné z: https://www.disco.co.jp/kabra/index_eg.html
- [8] MA, Gaoling, Shujuan LI, et al. A Review on Precision Polishing Technology of Single-Crystal SiC. Crystals. 2022. Dostupné z: doi:10.3390/cryst12010101
- [9] GRAFF, Klaus. Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. ISBN 978-3-540-64213-8.
- [10] HURD, Trace Q. Chemistry, detection, and control of metals during silicon processing. 2005. Dissertation. University of north texas.
- [11] ZEKENTES, Konstantinos a Konstantin VASILEVSKIY. Advancing Silicon Carbide Electronics Technology I: Metal Contacts to Silicon Carbide: Physics, Technology, Applications. Millersville, USA: Materials Research Forum, 2018. ISBN 978-1-945291-84-5.
- [12] REINHARDT, Karen A. a Werner KERN. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology. Third edition. William Andrew, 2018. ISBN 9780323510844.
- [13] ISTRATOV, A., H. HIESLMAIR a E. WEBER. Iron contamination in silicon technology. Applied Physics A Materials Science & Processing. 2000, 70(5), 489–534. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s003390051074>
- [14] ISTRATOV, Andrei A., Christoph FLINK, Henry HIESLMAIR, Eicke R. WEBER a Thomas HEISER. Intrinsic Diffusion Coefficient of Interstitial Copper in Silicon. Physical Review Letters. 1998, 81(6), 1243-1246. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.81.1243
- [15] KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. System reference manual: TREX 610 T/S TXRF Spectrometer. 2000.

- [16] TAKAHARA, Hikari, Yoshihiro MORI, Harumi SHIBATA, et al. Method and Mechanism of Vapor Phase Treatment–Total Reflection X-ray Fluorescence for Trace Element Analysis on Silicon Wafer Surface. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, (90), 72-82. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2013.10.006
- [17] HATTORI, Takeshi. *Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers*. Berlin: Springer-Verlag, 1998. ISBN 978-3-642-08272-6.
- [18] PÁNEK, Petr. ON SEMICONDUCTOR. Wafer cleaning process. 2018. Prezentace.
- [19] DHAR, Sarit, Oliver SEITZ, et al. Chemical Properties of Oxidized Silicon Carbide Surfaces upon Etching in Hydrofluoric Acid. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Dostupné z: doi:10.1021/ja9053465
- [20] KUBO, Maiko, Makoto HIDAKA, et al. Novel Cleaning Method of SiC Wafer with Transition Metal Complex. *Materials Science Forum*. 2012, (717-720), 877-880. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.717-720.877
- [21] AGILENT TECHNOLOGIES, INC. System manual: AGILENT 7700 ICP-MS. 2010.

Seznam zkratek

SiC	karbid křemíku
FCC	kubická plošně centrovaná krystalová mřížka
3C-SiC	polytypy krystalických struktur karbidu křemíku
4H-SiC	
6H-SiC	
15R-SiC	
PTV	metoda transportu z plynné fáze
CVD	chemická depozice vrstev z plynné fáze
CMP	proces chemicko-mechanického leštění desek
RCA	mycí proces vyvinutý firmou Radio Corporation of America
Hg-CV	metoda měření měrného odporu pomocí rtuťové sondy
TXRF	rentgenová fluorescence s totálním odrazem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ESR	elektron spinová rezonance
SPV	metoda měření světlem indukovaného elektrického povrchového potenciálu
RTG	rentgen
RF	radiofrekvenční
VPD	metoda rozkladu v plynné fázi
SC-1	standardní čištění 1
SC-2	standardní čištění 2
SPM	mycí proces obsahující H_2SO_4 a H_2O_2
SOM	mycí proces obsahující H_2SO_4 a O_3
DIW/ DI voda	deionizovaná voda
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
DTPMP	diethylentriaminpenta(methylenfosfonová) kyselina
UV	ultrafialové záření
BSD	zhmoždění zadní strany desky
JST	název mycí lázně Si desek
SPEC	název mycí lázně Si desek

STROZA

název mycí lázně Si desek

AP&S

název mycí lázně SiC desek