

Lech WALIŚ, Halina JASKÓLSKA

Instytut Badań Jądrowych – Zakład Zastosowań Izotopów w Metalurgii  
i Technologii Metali

Andrzej TUROS

Instytut Badań Jądrowych – Zakład Reakcji Jądrowych

## Niektóre możliwości wykorzystania techniki jądrowej w przemyśle elektronicznym

### WSTĘP

Rozwój przemysłu elektronicznego uzależniony jest od opanowania produkcji materiałów o wysokim stopniu czystości lub też zawierających kontrolowane ilości celowo wprowadzanych domieszek oraz od opanowania szeregu specjalnych technologii. Postęp w obu kierunkach związany jest między innymi z rozwojem odpowiednich metod badawczych, a w szczególności czułych metod analitycznych.

Ze względu na swe możliwości i zalety coraz większą rolę w tej dziedzinie zaczynają odgrywać metody techniki jądrowej, a szczególnie neutronowa analiza aktywacyjna, mikroanaliza jądrowa warstw powierzchniowych, autoradiografia oraz inne metody atomów znakowanych.

W Instytucie Badań Jądrowych od szeregu lat rozwijane są wszystkie wyżej wymienione metody. Prowadzone są prace zmierzające do udoskonalenia owych metod, a więc do podwyższania ich czułości, zwiększania zakresu wykrywalności oraz zdolności rozdzielczej aparatury naukowej.

Nawiązana współpraca Instytutu Badań Jądrowych z Ośrodkiem Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych przyczyniła się do przystosowania opracowywanych metod do potrzeb przemysłu elektronicznego. Dąprowadziło to do stworzenia kompleksu metod, które umożliwiają prowadzenie badań materiałów półprzewodnikowych w różnych stadiach procesu technologicznego oraz badań samych technologii. W artykule przedstawione zostały niektóre możliwości stosowania metod techniki jądrowej, najefektywniejsze kierunki ich wykorzystania oraz ich baza techniczna stworzona w Instytucie Badań Jądrowych.

### ROLA I ZNACZENIE METOD JĄDROWYCH STOSOWANYCH W ANALITYCE

Obecność wielu pierwiastków nawet w bardzo niewielkich ilościach może w zasadniczy sposób wpływać na własności półprzewodników. Na przykład krzem zawierający arsen w ilości  $5 \cdot 10^{13}$  atomów As/cm<sup>3</sup>Si /około 10<sup>-7</sup>%/ wykazuje oporność rzędu 100 Ω cm, podczas gdy przy zawartości  $5 \cdot 10^{15}$  atomów As/cm<sup>3</sup>Si /10<sup>-5</sup>%/ oporność krzemu wynosi 1 Ω cm [1]. Wymagania dotyczące zawartości zanieczyszczeń w materiałach półprzewodnikowych wahają się w dość szerokim zakresie 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-9</sup>%, w zależności od rodzaju pierwiastka, materiału i etapu procesu technologicznego. No przykład dla polikrystalicznego krzemu stosowanego do otrzymywania monokryształów zawartość zanieczyszczeń nie powinna przekraczać 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-8</sup>%.

Z przytoczonych tu przykładowo liczb wynika, że metody analityczne stosowane do kontroli czystości materiałów półprzewodnikowych muszą być dostatecznie czułe, to znaczy muszą umożliwiać oznaczenie odpowiednio niskich zawartości pierwiastków. Wysokim wymaganiom pod tym względem może sprostać niewiele metod analitycznych. Dla ilustracji w tabelicy 1 podano granice wykrywalności niektórych ważnych dla półprzewodników pierwiastków, uzyskiwane w różnych metodach analitycznych. Z tabelicy tej wynika, że najwyższy stopień wykrywalności można uzyskać w metodzie spektrometrii masowej i neutronowej analizy aktywacyjnej.

Granica wykrywalności w metodzie analizy aktywacyjnej zależy przede wszystkim od własności jądrowych oznaczanego pierwiastka /głównie przekroju czynnego na aktywację i okresu półtrwania powstającego izotopu/ oraz od charakterystyki stosowanego źródła cząstek bombardujących /rodzaju, energii i strumienia tych cząstek/. Najwyższy stopień wykrywalności dla największej liczby pierwiastków można uzyskać metodą aktywacji neutronami termicznymi przy zastosowaniu reaktora jądrowego. Granice wykrywalności pierwiastków metodą aktywacji neutronami termicznymi dla wartości strumienia  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s zestawiono w tabelicy 2. Jak widać z tej tabelicy, stopień wykrywalności dla wielu ważnych w technice półprzewodnikowej pierwiastków /As, Sb, Ga, P, Cu, Au/ jest wysoki.

Granica wykrywalności pierwiastków / $\cdot 10^{-9}$  g/ różnymi metodami analitycznymi<sup>x/</sup>

Tabela 1

Pierwiastek \ Metoda	Spektrofotometria absorp.	Absorpcja atomowa	Fotometria płomieniowa	Spektrografia emisyjna	Spektrometria masowa	Neutronowa analiza aktywacyjna
Ag	5	1	3	0,5	0,2	0,01
As	10	100	100	100	0,06	0,1
Au	5	5	50	40	0,2	0,05
Cu	2	0,3	1	0,5	0,08	0,1
Ga	40	50	2	60	0,09	0,5
In	50	20	1	10	0,1	0,005
Na	8000	0,4	0,01	10	0,02	0,5
Sb	4	10	30	10	0,2	0,5
Ta	40		1000	10	0,2	5
Zn	100	0,3	80	10	0,1	10

<sup>x/</sup>wg G.H. Morrison: "Trace Analysis", Interscience Publishers 10, New York 1965.

Efektywność stosowania analizy aktywacyjnej zależy w dużym stopniu od rodzaju analizowanego materiału. Okazuje się że najlepiej jest stosować ją do materiałów, których podstawowe pierwiastki nie aktywują się w strumieniu neutronów termicznych. Materiałami takimi są na przykład niektóre odczynniki chemiczne.

Odczynniki stosowane przy produkcji materiałów półprzewodnikowych muszą odznaczać się wysokim stopniem czystości, aby nie powodowały zanieczyszczenia produkowanych materiałów. Dlatego też niezbędna jest kontrola czystości tych odczynników,

Granica wykrywalności pierwiastków metodą aktywacji neutronami  
termicznymi g /strumień  $10^{13} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ /

Tablica 2

Granica wykrywalności	Pierwiastek oznaczany
$10^{-12} - 10^{-11}$	Eu
$10^{-11} - 10^{-10}$	Sm, Sc, Ag, Mn, Ho, Au, Co, Dy, Lu, Re
$10^{-10} - 10^{-9}$	Na, Tb, Th, Tm, W, V, Pr, Rh, Hg, Pd, La, Ir, J, Ga, Cu, Cr, Br, As, Sb, Os
$10^{-9} - 10^{-8}$	U, Pt, K, Ru, Se, Nd, Nb, P, In, Hf, Ge, Gd, Cl, Cs, Cd, Ba, Al, Ar, Er
$10^{-8} - 10^{-7}$	Sr, Ta, Te, Tl, Ru, Si, Mo, Ni, Ce, Ti, Zn, Y
$10^{-7} - 10^{-6}$	S, Zr, Mg, Ca, Bi, Fe
$10^{-6} - 10^{-5}$	Sn, O

polegająca na określaniu w nich zawartości pierwiastków występujących często w bardzo znikomej ilości. Nawet odczynniki o czystości półprzewodnikowej zawierają na ogół szereg zanieczyszczających pierwiastków na poziomie możliwym do oznaczenia. W tablicy 3 podano wyniki analizy aktywacyjnej paru odczynników o czystości półprzewodnikowej [1.]

Zawartość zanieczyszczeń w odczynnikach czystości  
półprzewodnikowej w % [1]

Tablica 3

Odczynnik Pierwiastek	HNO <sub>3</sub>	H F	Woda dejonizowana	Alkohol izopropylowy
Na	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Al	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Ca	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As	$1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-6}$

Podobne wyniki uzyskane w Polsce [2] zestawiono w tablicy 4. Dotyczą one odczynników wysokiej czystości produkcji Tarnowskich Zakładów Azotowych.

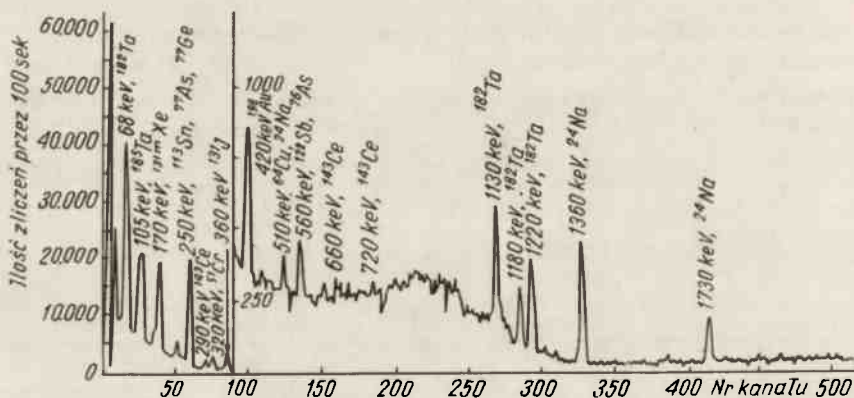
Spośród materiałów półprzewodnikowych najłatwiejszy do analizowania metodą aktywacji neutronowej jest krzem. Wprawdzie aktywuje się on również, lecz utworzone izotopy promieniotwórcze rozpadają się stosunkowo szybko /izotop o najdłuższym czasie życia ma okres półrozpadu 2,6 godz./%. Można więc przeprowadzić niedestrukcyjną analizę, używając wysokorozdzielczych spektrometrów  $\gamma$  z detektorami Ge-Li.

Zawartość szeregu pierwiastków [%] w odczynnikach produkcji krajowej o czystości półprzewodnikowej [2]

Tablica 4

Odczynnik \ Pierwiastek	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Au	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
Mo	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Ga			
As	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$

Na rys. 1 przedstawiono widmo promieniowania  $\gamma$  otrzymane z płytki krzemowej napromienionej w reaktorze w strumieniu około  $5 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·s w ciągu około 100 godz. [3]. Pomiar wykonano po upływie 6 godzin od zakończenia aktywacji.



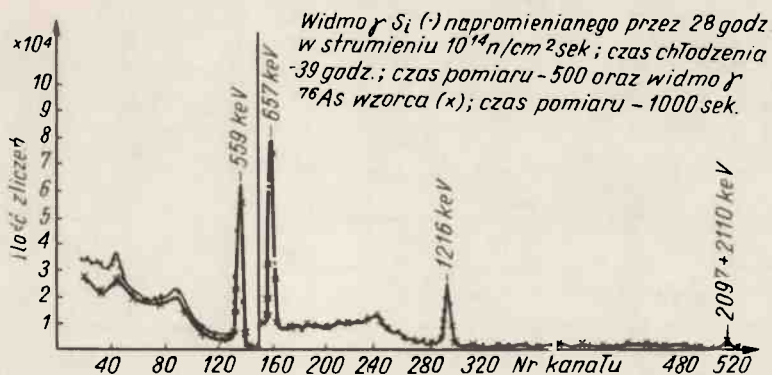
Rys. 1. Widmo promieniowania  $\gamma$  otrzymane z płytki krzemu po napromienieniu w reaktorze i 6-godzinym schodzeniu

Na podstawie widma przeprowadzono analizę jakościową krzemu i stwierdzono występowanie w nim następujących pierwiastków: Ta, Sn, Ge, Cr, Ce, Te, Sb, As, Cu, Au i Na. Obecność w krzemie silnie aktywujących się domieszek /wprowadzonych celowo/ uniemożliwia prowadzenie analizy niedestrukcyjnej. Na rys. 2 przedstawiono widmo promieniowania  $\gamma$  otrzymane z płytki krzemu domieszkowanej arsenem [3].

Jak widać, nie można poza arsenem zidentyfikować żadnego pierwiastka.

Dlatego też w praktyce bardzo często zachodzi konieczność wydzielenia oznaczanych pierwiastków przed pomiarem promieniowania, ze względu na niewystarczającą rozdzielczość układu pomiarowego, jak również i niższy stopień oznaczalności w metodzie niedestrukcyjnej. Wydzielanie oznaczanych pierwiastków jest na ogół czasochłonne. Stosuje się do tego celu metody ekstrakcji, chromatografii jonowej, strącania i destylacji.





Rys. 2. Widmo promieniowania  $\gamma$  otrzymane z płytki krzemu implantowanej arsenem

W tabelicy 5 podano granice oznaczalności uzyskane w aktywacyjnej metodzie oznaczania As, Ge, Sb, Cu, Zn, Mo i Au w krzemie, po wydzieleniu tych pierwiastków [4], w tabelicy zaś 6 - stopnie precyzji metody. Jak widać, precyzja metody waha się w granicach od kilku do 30 procent.

Granice oznaczalności pierwiastków w krzemie [4]

Tabela 5

Pierwiastek	Granica wykrywalności g	Pierwiastek	Granica wykrywalności g
Ag	$10^{-9} - 10^{-10}$	Mn	$10^{-10}$
As	$10^{-9} - 10^{-10}$	Mo	$5 \cdot 10^{-9}$
Au	$10^{-11}$	Ni	$2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$5 \cdot 10^{-10} - 10^{-9}$	Sb	$10^{-9}$
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	Ta	$10^{-9}$
Fe	$5 \cdot 10^{-8}$	Zn	$10^{-8}$
Ga	$10^{-9}$	Na	$10^{-10}$
In	$10^{-9}$		

Stopień precyzji oznaczania pierwiastków w krzemie

Tabela 6

Pierwiastek	Ilość oznaczana $\cdot 10^{-9}$ g	Ilość oznaczeń	Odchylenie standardowe %
	2	3	4
Ag	100	5	3,3
	10	7	9,6
	1	5	25
As	1	4	29

1	2	3	4
Au	100	4	2,2
Cu	100 - 50	3 8	16 23
Cr	1000 10	6 7	4,7 21
Fe	100	6	16
Ga	5	6	22
In	10 5	6 7	13 17
Mn	5	7	11
Mo	50	3	13
Ni	1000	10	22
Sb	1000	6	16
Ta	10	8	9,1

Materiałem znacznie trudniejszym do analizowania metodą aktywacji neutronowej jest german. Pierwiastek ten tworzy w strumieniu neutronów termicznych kilka izotopów promieniotwórczych o okresach półrozpadu do kilkunastu dni. Analiza niedestrukcyjno germanu możliwa jest tylko w przypadku niektórych pierwiastków i przy stosunkowo dużej ich zawartości. Na przykład przy oznaczaniu antymonu stwierdzono [5], że gdy zawartość tego pierwiastka w germanie nie jest niższa od  $10^{-4}\%$ , można go oznaczyć niedestrukcyjnie, natomiast przy niższych zawartościach niezbędne jest już staranne wydzielenie antymonu przed pomiarem.

Ze względu na silne aktywowanie się germanu ilość tego pierwiastka, którą można użyć do analizy, jest ograniczona bezpieczeństwem pracy. W związku z niewielkimi masami próbek, wynoszącymi maksymalnie pięćdziesiąt miligramów, uzyskiwane wyniki charakteryzują się dużym rozrzutem. Dane przedstawione w tabelicy 7 wykazują, że przyczyną rozrzutu jest niejednorodność rozkładu antymonu w germanie; w przypadku analizy próbek germanu o masie 50 mg stosunek wyniku najwyższego do najniższego wynosił 5,3, w przypadku zaś analizy próbek znacznie mniejszych, paromiligramowych, stosunek ten był prawie dziesięciokrotnie wyższy [5].

Względne wyniki oznaczenia antymonu w germanie /stosunek kolejnych wyników do najniższego/

Tabela 7

Masa Ge mg	Względna zawartość Sb	Masa Ge mg	Względna zawartość Sb
2,02	11	50	2,1
3,0	2,8	50	2,7
2,60	24	50	1,7
0,82	3,3	50	3,5
1,66	22	50	2,7
1,85	47	50	5,3

Niejednorodny rozkład zanieczyszczeń /stanowiący dla analityków poważny problem/ występuje bardzo często. Na rysunku 3 przedstawiono autorodiogram napromienionej płytki krzemu, wykazujący bardzo niejednorodny rozkład zanieczyszczeń [6.] W takim wypadku lepsze wyniki daje analizowanie dużych próbek, w przypadku germanu nie jest to jednak r. we.

Odrębną grupę materiałów półprzewodnikowych z punktu widzenia analizy aktywacyjnej stanowią arsenek galu, arsenek indu itp., to znaczy materiały aktywujące się bardzo silnie w strumieniu neutronów termicznych. Dla przeprowadzenia typowej neutronowej analizy aktywacyjnej tych materiałów niezbędne jest posiadanie komór gorących, odcinających prawie całkowicie promieniowanie preparatu od pracującego z nim człowieka. W przypadku braku takich komór można przeprowadzić wydzielenie oznaczanego pierwiastka z matrycy przed aktywacją. Postępowanie takie ma jednakże wiele wad. Granica oznaczalności nie jest tak niska, jak zwykle przy analizie aktywacyjnej, ogranicza ją bowiem ilość oznaczanego pierwiastka, wniesiona przy przeróbce przed napromienieniem przez odczynniki, pyły powrotne, szkło naczyń itp. Postępowanie takie może być jednak celowe przy oznaczaniu w silnie aktywującej się matrycy pierwiastka występującego w ilościach stosunkowo wysokich. Opierając się na takiej właśnie metodzie oznaczono np. cynę w indzie, w ilości rzędu  $10^{-3}\%$  wobec granicy jej oznaczalności rzędu  $10^{-5}\%$  [7].

Metoda aktywacji neutronami termicznymi nie pozwala jednak na oznaczenie szeregu pierwiastków lekkich, takich jak bor, węgiel, azot, tlen. Pierwiastki te można oznaczać stosując aktywację cząstkami naładowanymi, a także fotonami  $\gamma$ . Do tego celu niezbędne są jednak akceleratory. W tabelicy 8 podano granice oznaczalności tych pierwiastków w krzemie po aktywacji cząstkami naładowanymi.

Granice oznaczalności pierwiastków lekkich w krzemie metodą aktywacji cząstkami naładowanymi

Tabelica 8

Pierwiastek	Rodzaj cząstek aktywujących	Granica oznaczalności %
B	P	$10^{-4} - 10^{-7}$
C	$^3\text{He}$	$10^{-7} - 10^{-8}$
N	P	$10^{-4} - 10^{-5}$
O	P	$10^{-6}$
	$^3\text{He}$	$10^{-7} - 10^{-8}$
		$10^{-6}$

Spektrometria ciężkich cząstek naładowanych znalazła zastosowanie w mikroanalizie warstw powierzchniowych i ze względu na szczególną rolę, jaką spełnia w badaniach technologii materiałów półprzewodnikowych, zostanie omówiona dokładniej w następnym rozdziale.

#### WYKORZYSTANIE TECHNIKI JĄDROWEJ W TECHNOLOGIACH STOSOWANYCH W PRODUKCJI MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Omówione w poprzednim rozdziale metody analityczne mogą mieć zastosowanie zarówno w badaniach materiałów, jak i w ich technologii. W przypadku jednak stosowania tych metod w technologii konieczne jest modyfikowanie i przystosowywanie metod do określonych potrzeb i specyfiki wymagań. Często niezbędne jest komplementarne stosowanie równocześnie więcej niż jednej metody.

Przydatność metod techniki jądrowej najwyraźniej wykazać można, analizując stosowane w przemyśle elektronicznym technologie, poczynając od oczyszczania materiałów aż po wytwarzanie gotowych elementów.

### Oczyszczanie materiałów do czystości półprzewodnikowej

Do otrzymywania czystych substancji, w tym również materiałów półprzewodnikowych, stosowane są metody chemiczne i fizyczne. Szczególnie często stosowane są metody fizyczne, gdyż w znacznie mniejszym stopniu niż metody chemiczne powodują one wtórne zanieczyszczenie. Dlatego też w technologii materiałów półprzewodnikowych szerokie zastosowanie znalazły: strefowe topienie, destylacja próżniowa i oczyszczanie no drodze monokryształizacji.

Technologie te są powszechnie stosowane do otrzymywania najpopularniejszych materiałów półprzewodnikowych, jakimi są german i krzem, jak i do szeregu materiałów wyjściowych stosowanych do wytwarzania związków półprzewodnikowych, a mianowicie: telluru, antymonu, golu, indu, kadmu i innych. Dla wszystkich tych materiałów wymagana jest czystość 6 - 7 N.

Dla każdego pierwiastka należy dobrać nie tylko technologię oczyszczania, ale również odpowiednie parametry prowadzenia procesu. Mimo dużego rozpowszechnienia różnych metod oczyszczania nie jest to jednak proste, gdyż proces ten zależy od wielu czynników: składu chemicznego materiału wyjściowego, stopnia jego czystości, technologii, jaką był otrzymany, oraz charakterystyki technicznej stosowanych urządzeń. Ze względu na niepowtarzalność wymienionych czynników każdorazowo zachodzi konieczność dobrania parametrów technologicznych. Dla strefowego topienia będą to między innymi: szerokość strefy, szybkość jej przesuwania, niezbędna ilość przejść strefy, atmosfera, w jakiej proces należy prowadzić itp. Wszystkie te parametry rzutują na efektywność oczyszczania. W praktyce, aby określić efektywny współczynnik podziału i wyznaczyć odcinki wlewka o odpowiednim stopniu czystości należy wykonać setki analiz składu chemicznego oczyszczonego materiału.

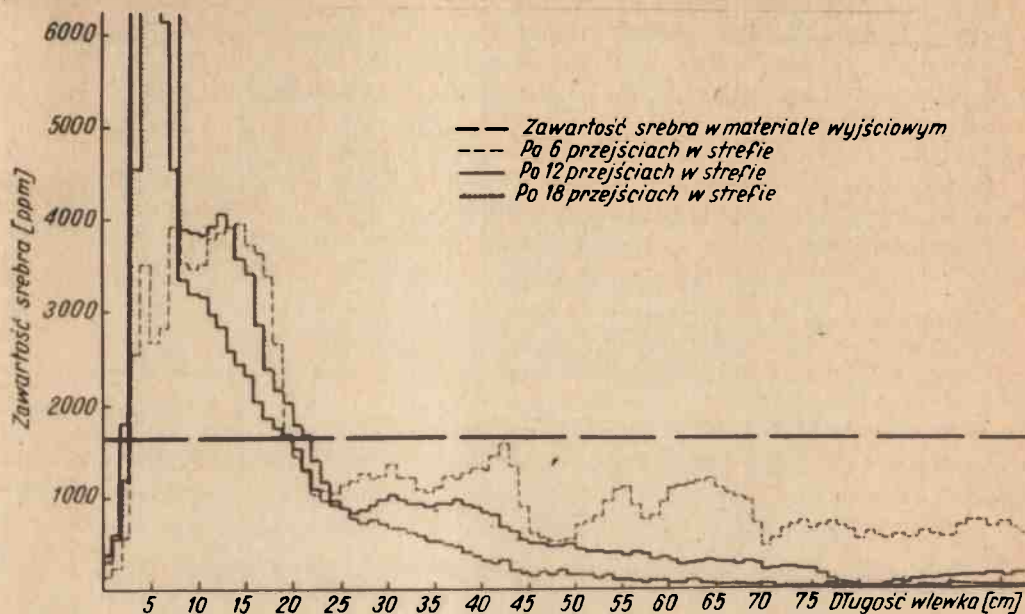
Do tego celu konieczne jest stosowanie różnych metod analitycznych, wśród których, jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, dużą rolę odgrywają metody analizy aktywacyjnej. Wszystkie te metody wymagają jednak pobierania próbek do badań, co zakłóca przebieg procesu oczyszczania i zmusza do oczekiwania na wynik analizy.

Dlatego też na etapie opracowywania technologii oczyszczania bardzo przydatne okazują się metody atomów znakowanych. W oczyszczonym materiale interesującą nas domieszkę można znakować jej izotopem promieniotwórczym, a następnie po każdym przejściu strefy dokonać pomiarów radiometrycznych wlewka, z zastosowaniem odpowiedniego licznika z kolimatorem. Można wtedy bez konieczności pobierania próbek uzyskać informację o stopniu oczyszczania w każdym punkcie wlewka. Metodę tę stosowano przy strefowym topieniu aluminium, wprowadzając izotop promieniotwórczy srebra  $^{110m}\text{Ag}$  [8] lub srebra i żelazo  $^{57}\text{Fe}$  [9], jak również bizmutu, ołowiu i antymonu - znakując w nich srebro i ind izotopami promieniotwórczymi  $^{110m}\text{Ag}$  i  $^{114}\text{In}$  [10].

Obecnie badania efektywności oczyszczania golu i indu metodą strefowego topienia prowadzone są wspólnie przez Zakład Zastosowań Izotopów w Metalurgii i Technologii Metali IBJ oraz przez Ośrodek Naukowo-Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych.



Do galu wprowadzony jest izotop promieniotwórczy srebra  $^{110m}\text{Ag}$ , a do indu cynku  $^{65}\text{Zn}$ . Pomiar promieniowania prowadzone są sondami scyntylacyjnymi z ołowianymi kolimatorami. Zastosowano szczelinowe kolimatory o różnej - w zależności od potrzeb - szerokości szczeliny /5-10 mm/, umożliwiające wykonywanie pomiarów co 15 mm. Stosując przygotowane równocześnie wzorce można wyznaczyć zawartość domieszki w każdym punkcie wlewka po każdym przejściu strefy, bez konieczności pobierania próbek. Na rys. 4 przedstawiono dla przykładu wyniki jednej serii badań.



Rys. 4. Rozkład srebra znakowanego izotopem promieniotwórczym  $^{110m}\text{Ag}$  w galu oczyszczanym na drodze topienia strefowego.

Tak przeprowadzone badania umożliwiły określenie wpływu szerokości strefy i szybkości jej przesuwania na efektywność procesu oczyszczania galu oraz indu.

W niektórych przypadkach pomiary radiometryczne można zastąpić metodą autora-diografii, co po zastosowaniu fotometrowania umożliwia wyznaczenie zmian stężenia. Z autoradiogramów można również określić jednorodność rozmieszczenia domieszki w dowolnym punkcie wlewka, a po zamrożeniu strefy kształt frontu krystalizacji. Na rys. 5 zamieszczono fragment przykładowego autoradiogramu wlewka galu, w którym srebro znakowano izotopem  $^{110m}\text{Ag}$ . Autoradiografia umożliwia również wykrycie nieprawidłowości w przebiegu procesu oczyszczania, jak np. przyspieszenie lub zwolnienie przesuwania się strefy, lub zmiany w jej szerokości. Szczególnie dobre rezultaty daje łączne stosowanie obu metod.

Zastosowanie atomów znakowanych do badania procesów oczyszczania omówiono na przykładzie topienia strefowego. Metody te z powodzeniem mogą być też stosowane do badania monokrystalizacji oraz do destylacji próżniowej i chemicznych metod oczyszczania. Czasem stosowane są również modyfikacje tych metod; i tak przy badaniu oczyszczania pierwiastków, dla których w reakcji /n,  $\chi$ / nie powstają izotopy promieniotwórcze, można napromieniać pobrane próbki. Taki sposób postępowania zastosowano np. przy badaniu efektywności destylacji próżniowej ołowiu [11].

Jeżeli istnieje możliwość zastosowania przy pomiarach analizatora wielkanałowego, to w wielu przypadkach można jednocześnie wprowadzać więcej niż jeden izotop promieniotwórczy. Wpływa to na jeszcze większą efektywność prowadzonych badań.

Podstawowe zalety zastosowania atomów znakowych do badania efektywności oczyszczania to:

- szybkość uzyskiwania informacji,
- duża czułość na zmiany stężenia,
- duża wykrywalność /dla większości pierwiastków wystarczy znakowanie ilościami normalnie znajdującymi się w materiałach wyjściowych/,
- ciągły charakter pomiarów /czego nie zapewniają inne metody/,
- eliminowanie konieczności pobierania próbek,
- stosunkowo niski koszt /w porównaniu np. z analizą chemiczną/,
- możliwość wielokrotnego używania tego samego materiału, po ponownym ujednorodnieniu wlewką /czynnik ten przy badaniu czystych metali odgrywa dużą rolę ze względu na ich duży koszt/.

### Badania procesów domieszkowania

W produkcji przyrządów półprzewodnikowych stosuje się często domieszkowanie różnymi pierwiastkami, które - wprowadzone nawet w niewielkich ilościach - umożliwiają otrzymanie odpowiednich własności elektrycznych. W procesach domieszkowania ważna jest nie tylko ilość wprowadzanego pierwiastka, ale również jego rozmieszczenie - zarówno na powierzchni materiału /czyli jednorodność domieszkowania/, jak i w głąb materiału /czyli tak zwany profil zmian stężenia/.

Badanie efektów domieszkowania nastęrcza praktycznie duże trudności, gdyż:

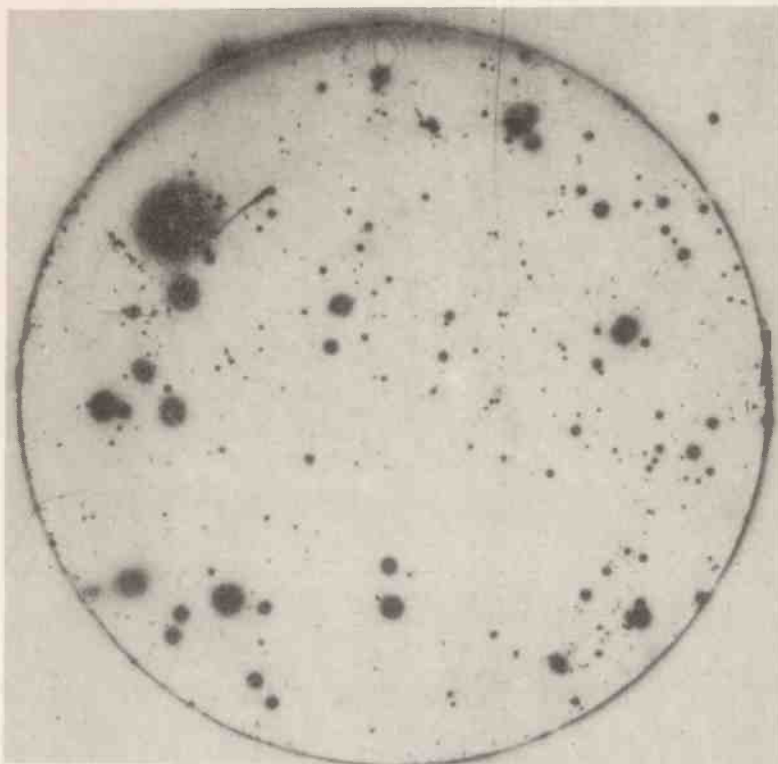
- 1/ najczęściej wprowadza się pierwiastki w niewielkich ilościach;
- 2/ stosując domieszkowanie na drodze dyfuzji lub implantacji pierwiastek wprowadza się na niewielkie głębokości, a chcąc uzyskać profil zmian stężenia należy analizować próbki o bardzo małych masach;
- 3/ zmiany stężenia są najczęściej niewielkie i dla określenia ich charakteru należy stosować metody odznaczające się dużą czułością.

Stwarza to konieczność postępowania się szczególnie czułymi technikami pomiarowymi.

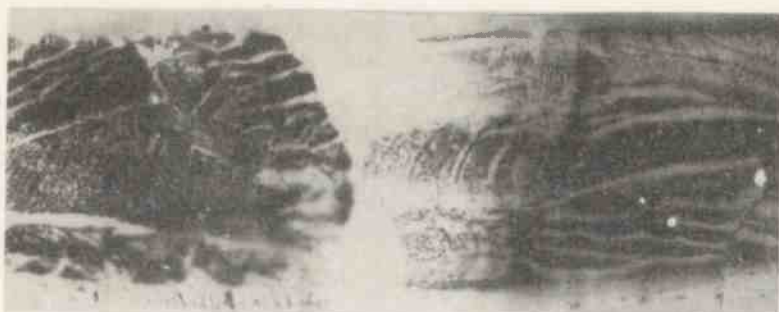
### Domieszkowanie na drodze metalurgicznej

Jeżeli domieszka winna być rozmieszczona równomiernie w całej masie materiału, najczęściej stosuje się wprowadzanie na drodze metalurgicznej, np. w trakcie procesu monokryształizacji. Podstawowym zagadnieniem jest wtedy uzyskanie materiału o możliwie dużym stopniu jednorodności chemicznej.

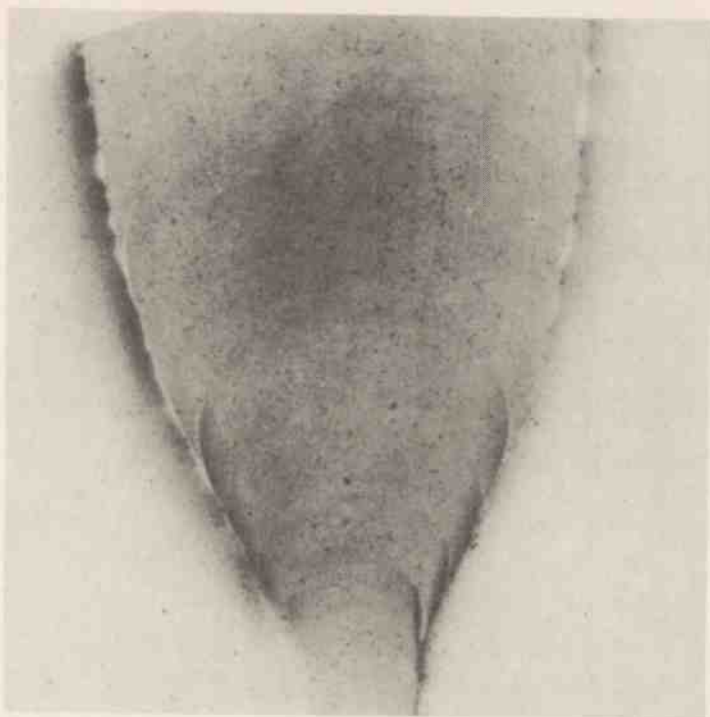
Do badania jednorodności chemicznej monokryształów stosować można znakowanie wprowadzanego pierwiastka jego izotopem promieniotwórczym, a rozmieszczenie określać metodą autoradiografii. W zależności od własności jądrowych rozpuszczalnika i pierwiastka wprowadzonego stosuje się bądź znakowanie domieszki przed wprowadzeniem do materiału, bądź też w gotowej próbce. O ile w drugim sposobie znakowania wykrywalność metody uzależniona jest od tych samych czynników, co przy neutronowej analizie aktywacyjnej; o tyle przy wprowadzaniu znakowanej już domieszki wykrywalność zależy głównie od możliwości uzyskania znacznika o odpowiedniej aktywności właściwej.



Rys. 3. Autorodiogram rozmieszczenia zanieczyszczeń w płytce krzemu /pow. 4x/



Rys. 5. Autorodiogram rozmieszczenia srebra  $^{110m}\text{Ag}$  we fragmencie wlewka golu /pow. 1x/

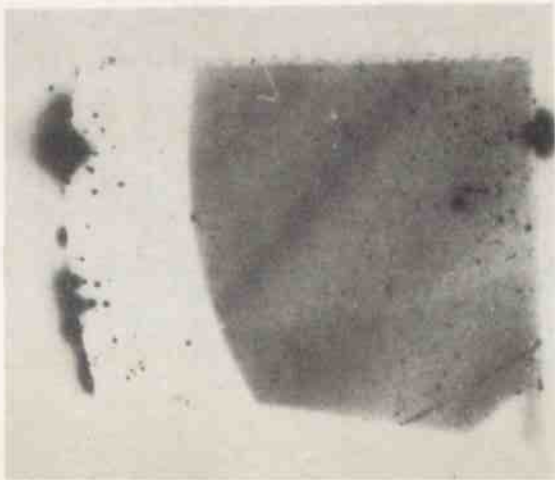


Rys. 6. Autoradiogram rozmieszczenia chromu  $^{51}\text{Cr}$  w rubinie /przekrój wzdłużny - pow. 4x/

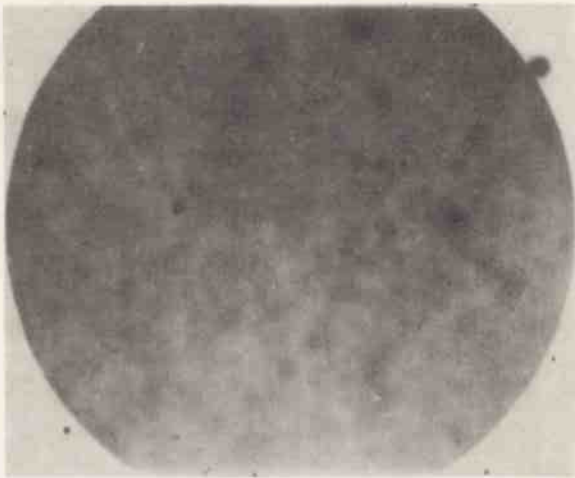


Rys. 7. Autoradiogram rozmieszczenia chromu  $^{51}\text{Cr}$  w rubinie /przekrój poprzeczny - pow. 5x/

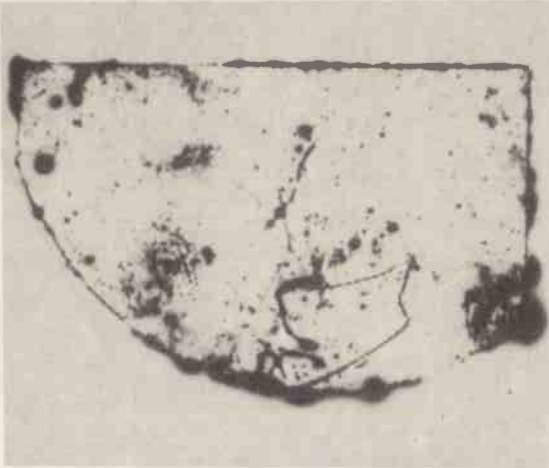




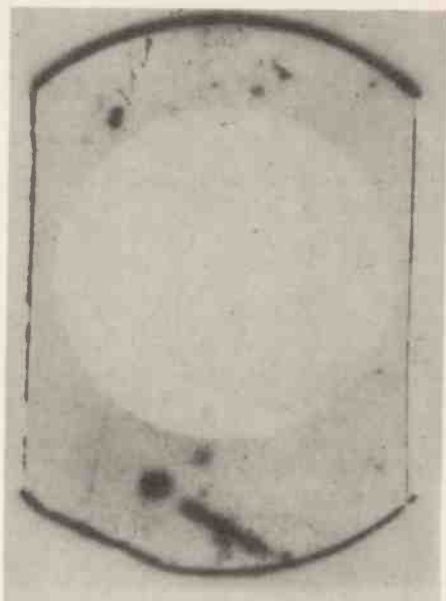
Rys. 16. Autoradiogram płytki krzemowej implantowanej fosforem /pow. 8x/



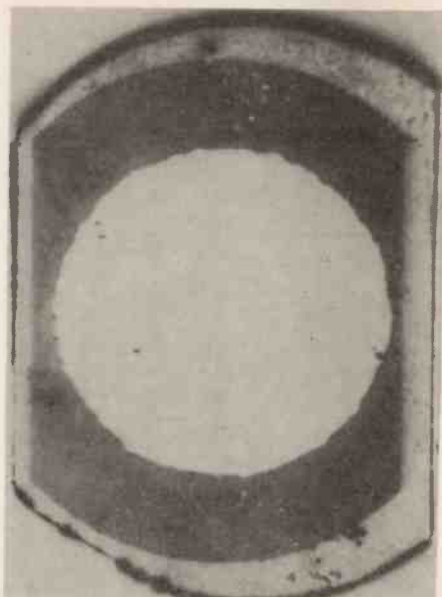
Rys. 17. Autoradiogram płytki krzemowej implantowanej fosforem /pow. 4x/



Rys. 22. Autoradiogram rozmieszczenia za-  
nieczyszczeń w płytce krzemowej wygrzewa-  
nej w 850°C /pow. 4x/



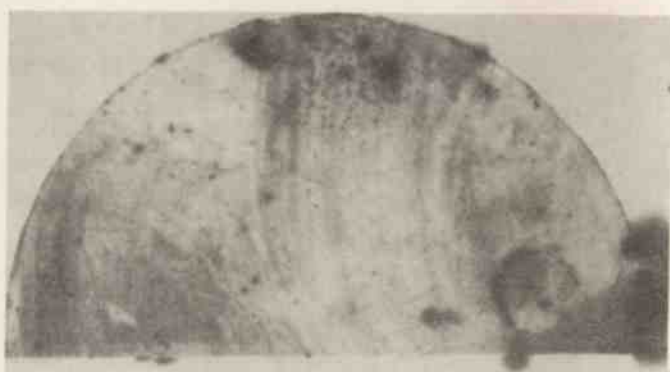
Rys. 23. Autoradiogram rozmieszczenia zanieczyszczeń w płytce krzemowej implantowanej galem po usunięciu z części środkowej płytki warstwy o grubości 4000 Å /pow. 4x/



Rys. 24. Autoradiogram rozmieszczenia zanieczyszczeń w płytce krzemowej implantowanej fosforem po usunięciu z części środkowej płytki warstwy o grubości 3000 Å /pow. 4x/



Rys. 25. Autoradiogram płytki krzemowej implantowanej fosforem. Widoczny obszar implantacji i liczne zanieczyszczenia /pow. 4x/



Rys. 26. Autoradiogram płytki krzemowej implantowanej argonem /rozmieszczenie zanieczyszczeń - pow. 4x/

Stosując fotometryczną i matematyczną obróbkę autoradiogramów stopień jednorodności można wyrazić w wartościach liczbowych jako stosunek odchylenia standardowego do średniego zaczernienia [12] [13]. Pozwala to na łatwe porównywanie wpływu różnych czynników na stopień jednorodności chemicznej. Krystalizacja często prowadzi do powstawania różnego typu segregacji, dlatego też opracowane zostały specjalne sposoby interpretacji autoradiogramów, uwzględniające charakterystyczne własności materiału oraz jego przeznaczenie [14].

Przykładem ilustrującym możliwość wykorzystania autoradiografii są wykonane badania jednorodności rozmieszczenia dodatków optycznie czynnych w rubinach stosowanych w rezonatorach laserowych [14], [15]. Chrom spełniający rolę dodatku optycznie czynnego znakowano izotopem promieniotwórczym  $^{51}\text{Cr}$  i wprowadzono w postaci tlenku w procesie monokryształizacji rubinów w piecu Vermeulle'a. Tlenek chromu mieszano z tlenkiem aluminium już w czasie wytwarzania materiałów wyjściowych, co umożliwiło prześledzenie całej technologii wytwarzania rubinów.

Badania umożliwiły określenie najczęściej występujących typów segregacji, których przykłady zamieszczono na rys. 6 i 7, oraz zbadanie wpływu prowadzenia procesu na jednorodność gotowego wyrobu.

Podobne badania można prowadzić no domieszkowanych monokryształach krzemu, germanu i innych pierwiastków. W przypadku krzemu można stosować napromienianie w reaktorze gotowych próbek, natomiast dla germanu należy znakować domieszki przed wprowadzeniem.

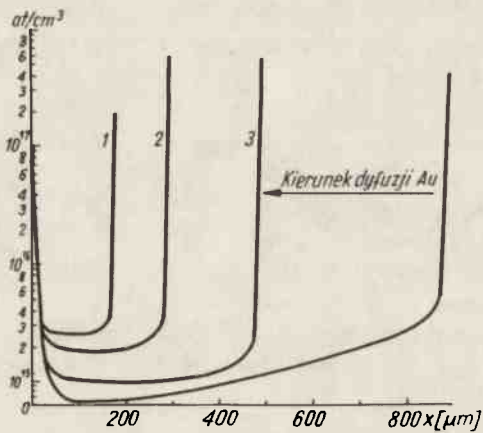
Metoda autoradiografii umożliwia również uzyskanie innych informacji o procesie, jak np. o kształcie frontu krystalizacji, niektórych nieprawidłowościach wzrostu monokryształu itp.

Domieszkowanie no drodze dyfuzji i implantacji jonów

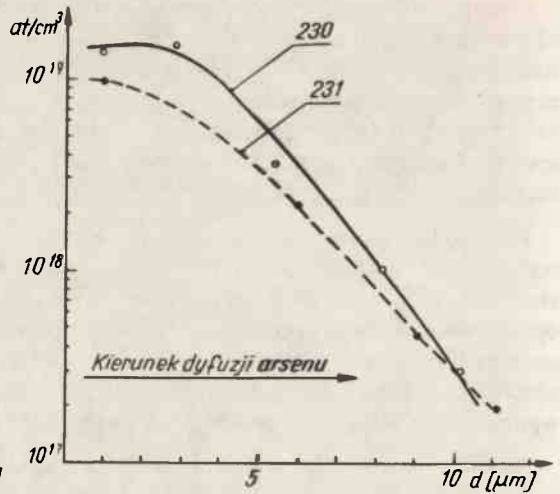
Coraz częściej do tworzenia nowych struktur półprzewodnikowych stosuje się metodę wprowadzania domieszki no drodze dyfuzji, a ostatnio również na drodze implantacji jonów. W obu tych technikach ważna jest znajomość profilu dyfuzji czy implantacji oraz powierzchniowa jednorodność rozmieszczenia domieszki. Stosowane do tego celu elektryczne metody pomiarowe umożliwiają tylko określenie profilu zmian stężenia tych wprowadzonych atomów, które są aktywne elektrycznie. Nie informują one o całkowitej ilości wprowadzonej domieszki ani o jednorodności jej rozmieszczenia. Informacje te można uzyskać stosując metody atomów znakowanych. W Instytucie Badań Jądrowych dla potrzeb Instytutu Technologii Elektronowej prowadzone są już od kilku lat badania krzemu półprzewodnikowego domieszkowanego na drodze dyfuzji różnymi pierwiastkami. Umożliwiły one zbadanie:

- 1/ profilów dyfuzji złota, fosforu, arsenu w krzemie /na rys. 8 i 9 podano przykłady profilów / [16];
- 2/ wzajemnego oddziaływania pierwiastków przy dyfuzyjnym wprowadzaniu więcej niż jednej domieszki. Badania takie przeprowadzono np. dla jednoczesnej dyfuzji złota i fosforu /rys. 10/ [17];
- 3/ dyfuzji pierwiastków w układach z warstwami epitaksjalnymi. Przykładowe profile przedstawiono na rys. 11 i 12 [17];
- 4/ wpływu stopnia zdefektowania krzemu na rozpuszczalność wprowadzonych pierwiastków itp. [18].

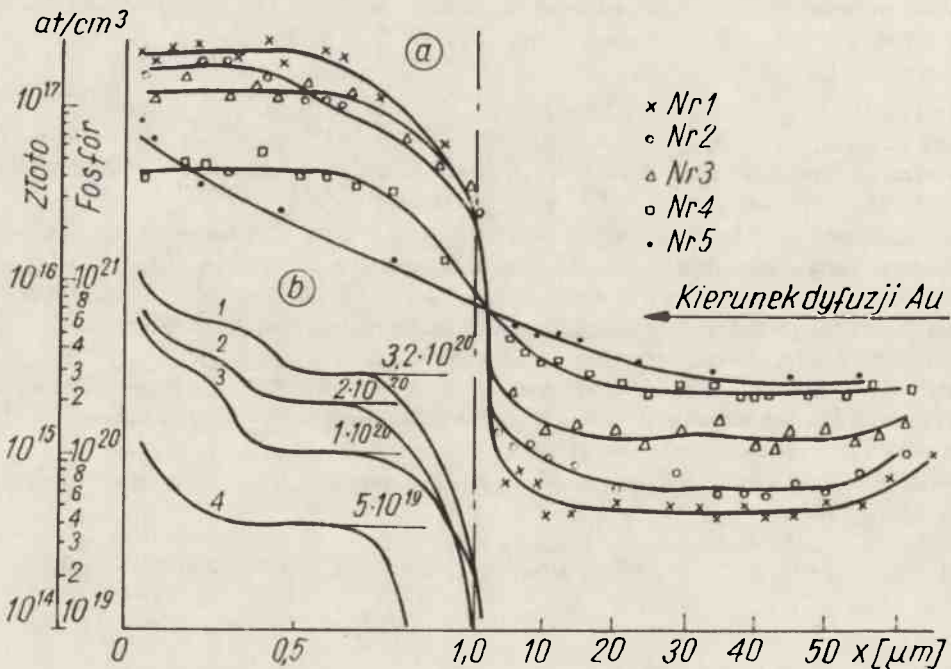
We wszystkich wymienionych procesach zastosowano napromienianie w reaktorze gotowych płytek z wprowadzonymi na drodze dyfuzji pierwiastkami i określano ich



Rys. 8. Profile stężenia złota po dyfuzji do płytek krzemowych o różnej grubości: 1-180  $\mu\text{m}$ ; 2-300  $\mu\text{m}$ ; 3-500  $\mu\text{m}$ ; 4-900  $\mu\text{m}$



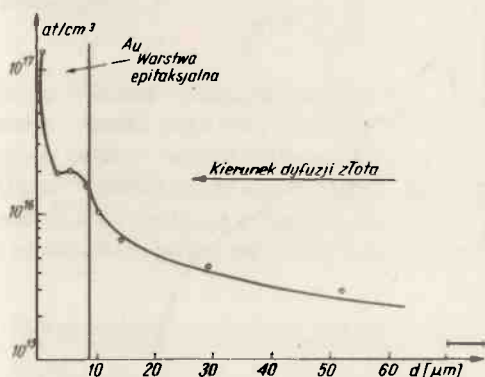
Rys. 9. Profil stężenia arsenu wprowadzającego dyfuzyjnie do krzemu



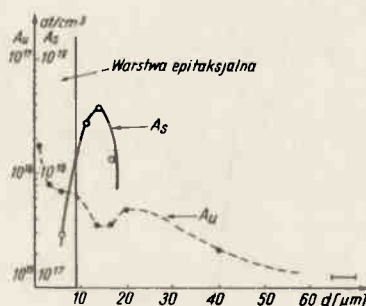
Rys. 10. a/ profile stężenia złoto w płytkach krzemowych zawierających fosfor /płytką nr 5 bez dyfuzyjnej warstwy fosforu/, b/ Profile stężenia fosforu w płytkach krzemowych



stężenia w kolejno zdejmowanych warstwach metodą neutronowej analizy aktywacyjnej. Grubości zdejmowanych warstw były rzędu 500 Å; określano je mikroskopem interferencyjnym. Granice oznaczalności dla poszczególnych pierwiastków wynosiły w atomach/cm<sup>3</sup> dla fosforu 10<sup>18</sup>, a dla złota i arsenu rzędu 10<sup>15</sup>. Wymienione prace są tylko ilustracją prowadzonych w tym kierunku badań.



Rys. 11. Profil stężenia złota po dyfuzji do płytki krzemowej z warstwą epitakcjonalną

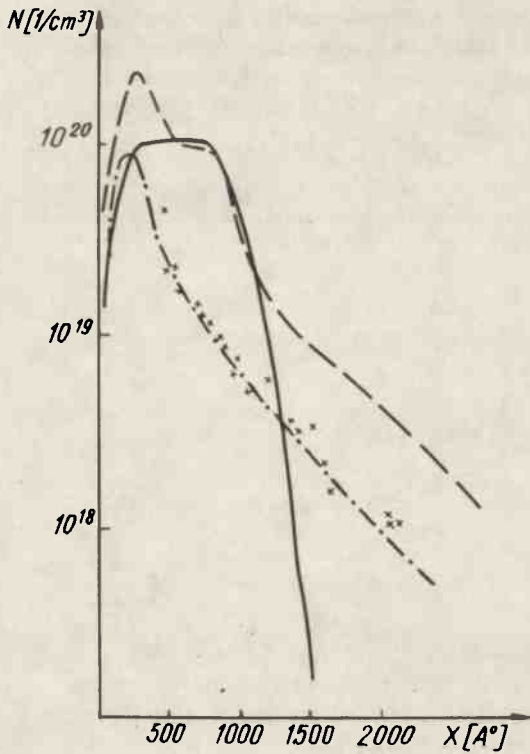


Rys. 12. Profile stężenia złota i arsenu po dyfuzji do płytki krzemowej z naniesioną warstwą epitakcjonalną

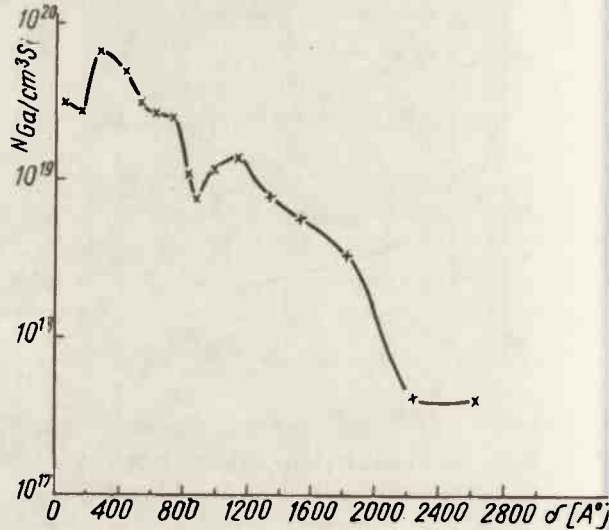
Znacznie więcej trudności nastręcza badanie profili implantacji. Wynika to ze znacznie mniejszych grubości warstw implantowanych /niż dyfuzyjnych/, co wymaga bardzo precyzyjnego ich zdejmowania [19, 20] oraz znacznie czulszych metod, gdyż do analizy używa się mniejsze ilości materiału /na ogół rzędu kilku mikrogramów/.

Stosując anodowe utlenianie krzemu określano profile zmian stężenia implantowanego fosforu [6, 19]. Dla jednorazowo zdejmowanych warstw rzędu 150 Å i dla oznaczania fosforu w zdjętych warstwach uzyskano metodą neutronowej analizy aktywacyjnej, granicę oznaczalności rzędu 10<sup>-10</sup> g, co odpowiada wartości około 10<sup>15</sup> atomów P/cm<sup>3</sup> Si. W tym celu należy jednak stosować chemiczne wydzielenie fosforu z próbki. Na rys. 13 zamieszczono przykładowy profil uzyskany opisaną metodą oraz metodą pomiarów elektrycznych /czterech sond/. Podobne badania przeprowadzono dla krzemu implantowanego galenem /rys. 14/ i uzyskano wykrywalność rzędu 10<sup>17</sup> atomów/cm<sup>3</sup> [21].

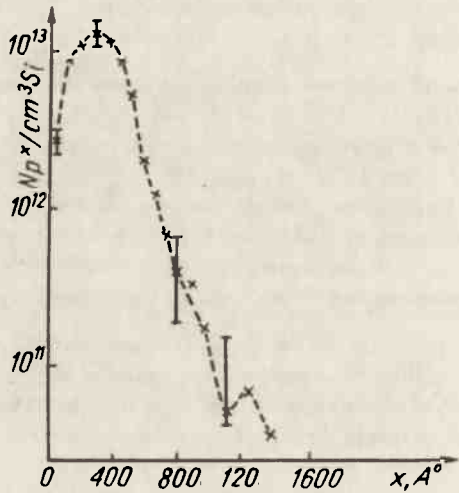
Wykonywanie implantacji na separatorach izotopowych wykorzystano do rozdzielania poszczególnych izotopów i implantacji jonów izotopu promieniotwórczego [21]. Po anodowym utlenieniu warstw i ich rozpuszczeniu aktywność roztworów mierzono spektrometrem β. Stwierdzono, że przy implantacji izotopem fosforu <sup>32</sup>P granica wykrywalności może być o sześć rzędów wielkości niższa niż przy implantacji fosforem niepromieniotwórczym, czyli można dokonać oznaczeń na poziomie 10<sup>11</sup> atomów P/cm<sup>3</sup> Si /przykładowy profil zamieszczono na rys. 15/. Tak niskich stężeń nie można oznaczyć żadną inną metodą. Przeprowadzone obliczenia dla galu wskazują, że można osiągnąć wykrywalność dla izotopów <sup>72</sup>Ga rzędu 10<sup>7</sup> atomów Ga/cm<sup>3</sup> Si.



Rys. 13. Profil stężenia fosforu implantowanego do krzemu:  
 — teoretyczny,  
 - - - wyznaczony metodą neutronowej analizy aktywacyjnej,  
 - · - · - wyznaczony metodą czterech sond



Rys. 14. Profil stężenia galu implantowanego do krzemu /wyznaczony metodą neutronowej analizy aktywacyjnej/



Rys. 15. Profil stężenia fosforu implantowanego do krzemu. Implantowany izotop promieniotwórczy <sup>32</sup>P.

Równocześnie z badaniami profili prowadzono autoradiograficzne badania powierzchniowej jednorodności implantacji [3]. Na rys. 16 i 17 podano przykładowe autoradiogramy wykonane z płytek krzemowych implantowanych fosforem. Jeden autoradiogram wykonano z płytki niejednorodnie implantowanej, drugi zaś z płytki o wysokim stopniu jednorodności implantacji.

Istnieją jeszcze inne możliwości zastosowania autoradiografii. Wykorzystując reakcję jądrową  $/n, \alpha/$



można również - stosując napromienienie w reaktorze próbek krzemu domieszkowanego borem - badać jego rozmieszczenie. Do rejestracji cząstek  $\alpha$  używa się w tym celu folii z octanu celulozy lub podobnych tworzyw, a interpretacja ilościowa polega na zliczaniu ilości pozostawionych przez cząstki  $\alpha$  śladów.

Technika ta znajduje coraz szersze zastosowanie do badania rozmieszczenia boru w materiałach półprzewodnikowych [21] i jest również stosowana w IBJ.

### Mikroanaliza warstw powierzchniowych w materiałach półprzewodnikowych

Szybki rozwój techniki eksperymentalnej w fizyce jądrowej niskich energii w ostatnim dziesięcioleciu umożliwił praktyczne wykorzystanie wielu zjawisk stanowiących do niedawna wyłączanie domenę badań podstawowych. Należy do nich przede wszystkim spektrometria ciężkich cząstek naładowanych takich jak protony, deuterony, czy cząstki  $\beta^-$  - emitowane w wyniku oddziaływania strumienia przyspieszanych w akceleratorze cząstek z badaną próbką. Na wykorzystaniu tych właśnie zjawisk oparta jest metoda mikroanalizy warstw powierzchniowych. Eksperymenty tego typu w odróżnieniu od analizy aktywacyjnej, prowadzone są bezpośrednio na wiązce akceleratora.

Umożliwiają one nieniszczącą analizę warstw powierzchniowych o grubościach od  $10^{-2}$  do  $10 \mu\text{m}$ , a w szczególności wyznaczanie takich wielkości charakterystycznych jak:

- skład chemiczny,
- zawartość atomów określonego rodzaju,
- grubość warstwy powierzchniowej,
- profil rozkładu koncentracji określanego rodzaju atomów,
- lokalizacja atomów domieszek i zanieczyszczeń.

Duże zainteresowanie w ostatnich latach jądrowymi metodami mikroanalizy warstw powierzchniowych związane jest niewątpliwie z wielkim znaczeniem praktycznym procesów fizykochemicznych zachodzących na powierzchni ciała stałego. Procesy te mają podstawowe znaczenie zwłaszcza we współczesnej technologii półprzewodników. Badania tego rodzaju zostały zapoczątkowane przed dziesięciu laty w licznych laboratoriach [22, 23], w tym także w Zakładzie Reakcji Jądrowych Instytutu Badań Jądrowych w Warszawie [24, 25].

Oddziaływanie ciężkich cząstek naładowanych z materiałem próbki

Podstawowym urządzeniem stosowanym do celów mikroanalizy warstw powierzchniowych jest akcelerator cząstek naładowanych. Decyduje o tym możliwość uzyskania niewielkiego rozmycia energetycznego i wysokiej stabilności energii strumienia przyspieszanych cząstek. Najwyższa energia cząstek padających nie przekracza zazwyczaj 2 MeV, co w połączeniu z przedstawionymi wyżej warunkami powoduje,

że najlepiej do tego celu nadają się niewielkie akceleratory typu Van de Grooffa. Przyspieszonymi cząstkami są zazwyczaj jony izotopów wodoru  $/p, d/$  lub helu  $/\alpha, \alpha'/$ , rzadziej zaś węgla lub tlenu.

Badaną próbkę umieszcza się w próżniowej komorze reakcji połączonej z układem akceleratora za pomocą jonowodu. Do detekcji cząstek - produktów reakcji - używane są zazwyczaj półprzewodnikowe detektory krzemowe z baterią powierzchniową. Sygnały z detektora analizowane są, po uprzednim wzmacnieniu, za pomocą wielokanałowego analizatora amplitudy impulsów umożliwiającego jednoczesny pomiar całego widma energetycznego.

Procesy fizyczne zachodzące podczas bombardowania próbki ciężkimi cząstkami naładowanymi o energiach poniżej 2 MeV można podzielić na 2 grupy:

- oddziaływanie z elektronami atomowymi,
- oddziaływanie z jądrami.

Oddziaływanie z elektronami atomowymi ma charakter zderzeń niesprężystych. W trakcie przechodzenia przez materię cząstki naładowane tracą stopniowo swą energię w wyniku dużej liczby tego rodzaju zderzeń. Tor cząstki jest w przybliżeniu linią prostą, o jego długość /zasięg cząstki/ zależy od zdolności hamującej ośrodka, tj. od średniej straty energii na jednostkę długości drogi. Charakter oddziaływania jądrowego zależy silnie od rodzaju i energii cząstki padającej, a także od rodzaju jąder tarczy. W miarę zbliżania się cząstki naładowanej do jądra rosną siły odpychania kulombowskiego. Jeżeli energia padającej cząstki jest mniejsza od wysokości bariery kulombowskiej, cząstka nie może wniknąć do jądra i ulega rozproszeniu, w wyniku którego energia cząstki zmienia się zgodnie z prawami zachowania energii i pędu. Energia cząstki rozproszonej  $E$  związana jest z jej energią początkową  $E_0$  zależnością

$$E = k E_0$$

Współczynnik proporcjonalności  $k$  zależy od kąta rozproszenia i od stosunku mas jądro rozpraszającego i padającej cząstki. Dla ustalonego kąta rozproszenia energia cząstek rozproszonych rośnie wraz z masą jądro. Umożliwia to łatwą identyfikację składników badanej próbki na podstawie widma energetycznego rozpraszanych cząstek.

Czułość wykrywania niewielkich ilości domieszek za pomocą rozpraszania elastycznego ograniczona jest w pierwszym rzędzie wielkością przekroju czynnego będącego miarą prawdopodobieństwa zaistnienia tego procesu. W omawianym przypadku przekrój czynny rośnie proporcjonalnie do kwadratu liczby atomowej  $Z$  jądra rozpraszającego. Tak więc czułość metody rozpraszania elastycznego jest największa dla ciężkich pierwiastków.

Odwrotnie przedstawia się sytuacja w przypadku reakcji jądrowych. Prawdopodobieństwo przeniknięcia cząstki do jądra i zainicjowania reakcji jądrowej, w wyniku której emitowane jest inna cząstka, rośnie szybko wraz ze wzrostem energii cząstki. Dla cząstek o energiach poniżej 2 MeV wysokość bariery kulombowskiej jądro uniemożliwia zachodzenie reakcji jądrowych dla pierwiastków o  $Z > 15$ . Kinematyka reakcji jądrowych jest znacznie bardziej skomplikowana niż w przypadku rozpraszania elastycznego. Jednakże i w tym wypadku znajomość wielkości charakterystycznych jąder biorących udział w reakcji umożliwia identyfikację składników badanej tarczy no podstawie widma energetycznego.

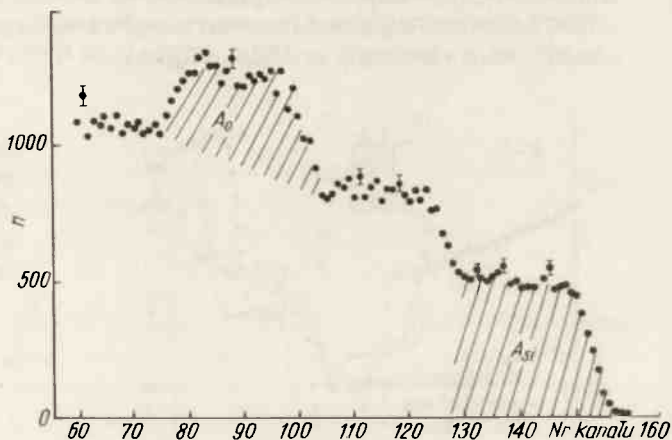
Przytoczone wyżej własności procesów jądrowych wskazują na komplementarny charakter różnych rodzajów oddziaływania jądrowego. Rozpraszanie elastyczne zapewnia dużą czułość metody w wykrywaniu jąder średnich i ciężkich, reakcje jądrowe natomiast wykorzystywane są głównie do detekcji lekkich składników badanej tarczy.



## Zastosowanie mikroanalizy jądrowej w technologii materiałów półprzewodnikowych

Badanie warstw dielektrycznych na powierzchni krzemu. Warstwy dielektryczne na powierzchni krzemu wykorzystywane są szeroko w technologii obwodów scalonych i elementów planarnych jako warstwy maskujące, pasywujące i ochronne. Stanowią one także integralną część technologii MIS.

Rys. 18. Widmo energetyczne otrzymane w wyniku bombardowania cząstkami  $\alpha$  o energii 1,8 MeV płytki krzemowej, na której osadzono warstwę tlenkową o grubości 4760 Å



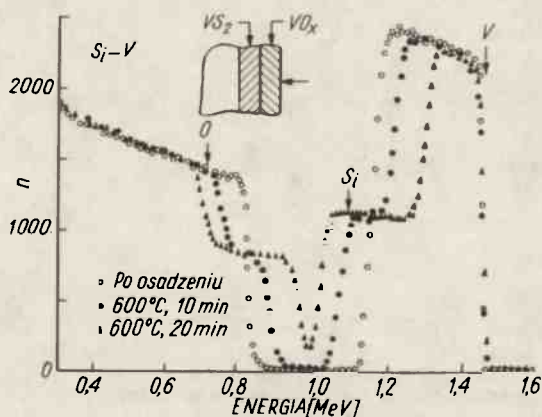
Na rys. 18 pokazano widmo energetyczne otrzymane w wyniku bombardowania cząstkami  $\alpha$  o energii 1,8 MeV warstwy tlenku krzemu o grubości 4760 Å osadzonej pirolitycznie na płytce krzemowej. Zakresowane obszary widma odpowiadają cząstkom rozproszonym no atomach tlenu  $A_0$  i krzemu  $A_{Si}$ , wchodzących w skład tlenkowej warstwy powierzchniowej. Pozostałą część widma tworzą cząstki rozproszone przez atomy podłoża.

Analiza interesujących obszarów widma  $A_0$  i  $A_{Si}$  umożliwia wyznaczenie liczby atomów tlenu i krzemu, a także ich rozkładu w funkcji głębokości tak zwanego profilu stechiometrii [26]. Przeprowadzone badania struktur tlenków pirolitycznych umożliwiły ocenę jednorodności ich struktury i skorelowanie uzyskanych wyników z parametrami procesu technologicznego.

Warto dodać, że metoda rozpraszania elastycznego pozwala niejako przy okazji ustalić stopień zanieczyszczenia badanych warstw ciężkimi pierwiastkami. Linie odpowiadające takim zanieczyszczeniom znajdują się w wysokoenergetycznej części widma. W ten sposób dokonano między innymi oceny zanieczyszczeń tantalumem i argonem warstw tlenkowych otrzymywanych przez osadzanie tlenku krzemu odparowanego ze specjalnej tarczy przy użyciu strumienia elektronów. Zastosowanie rozpraszania elastycznego ograniczone jest głównie do warstw o grubości 1000 - 5000 Å. Do pomiaru warstw o grubościach poniżej 1000 Å wykorzystano reakcję  $^{16}O(d,p)^{17}O$ , a dla warstw o grubościach powyżej 5000 Å reakcję  $^{100}O(d,\alpha)^{14}N$  [27, 28]. Obie reakcje dostarczają wprawdzie jedynie informacji o zawartości i rozkładzie atomów tlenu, jednakże skorelowanie tych informacji z wynikami innych pomiarów, np. elipsometrycznych, umożliwia uzyskanie pełnego obrazu badanej próbki.

Wymienione reakcje zostały wykorzystane do badania procesów utleniania termicznego krzemu. Uzyskane rezultaty wskazują na sięgające 8% odchylenia od stechiometrii /niedomiaru tlenu/ dla warstw o grubościach powyżej 6000 Å/.

Badanie reakcji metal-półprzewodnik. Reakcje metal-półprzewodnik odgrywają główną rolę w procesach wytwarzania kontaktów w elementach półprzewodnikowych. Procesy te mogą być badane z dużą dokładnością za pomocą rozpraszania elastycznego. Rys. 19 ilustruje zastosowanie rozpraszania elastycznego do badania reakcji V - Si. Jak wynika z analizy tych widm, tworzący się związek ma skład odpowiadający  $VSi_2$ , przy czym liczbę atomów wanadu, które wchodziły w skład związku, można łatwo wyznaczyć przez porównanie odpowiednich powierzchni części widma odpowiadających cząstkom rozproszonym na atomach wanadu. Część linii o niezmiernie wysokiej wysokości odpowiada atomom wanadu znajdującym się w pobliżu powierzchni próbki, które nie weszły w skład związku.



Rys. 19. Widmo energetyczne otrzymane w wyniku bombardowania cząstkami  $\alpha$  o energii 2 MeV płytki krzemowej z naparowaną warstwą wanadu

Badanie warstw implantowanych. Metoda mikroanalizy jądrowej jest wykorzystywana również do pomiarów rozkładów implantowanych atomów i w tym zakresie uzupełnia metody opisane uprzednio.

Typowy przykład zastosowania do tego celu rozpraszania elastycznego pokazano na rys. 20. Przedstawia on widmo energetyczne cząstek  $\alpha$  o energii początkowej 1,8 MeV rozproszonych na próbce krzemowej, w którą zaimplantowano  $2 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> atomów galu o energii 60 keV. Ponieważ gal jest cięższy od krzemu, linia odpowiadająca cząstkom  $\alpha$  rozproszonym na atomach galu znajduje się w wysokoenergetycznej części widma i jest dobrze oddzielona od widma cząstek  $\alpha$  rozproszonych na krzemie. Ta ostatnia część widma ma charakter ciągły, gdyż grubość płytki krzemowej jest większa od zasięgu cząstek.

Analiza widma przedstawionego na rys. 20 umożliwia wyznaczenie następujących wielkości [26]:

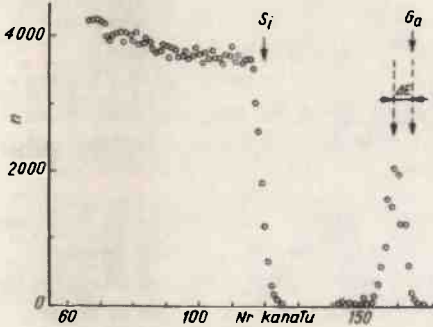
- dawki implantacji; wielkość ta jest proporcjonalna do całkowitej liczby zliczeń w widmie cząstek rozproszonych na atomach galu;
- średniego zasięgu implantowanych atomów; przesunięcie środka omawianej linii w stosunku do położenia widma, w przypadku gdy atomy galu znajdują się na powierzchni próbki, jest miarą zasięgu;
- kształtu rozkładu implantowanych atomów, który może być wyznaczony na podstawie analizy kształtu widma.

W podobny sposób dokonano analizy w przypadku innych ciężkich implantów w krzemie, a także srebra w  $SiO_2$ .

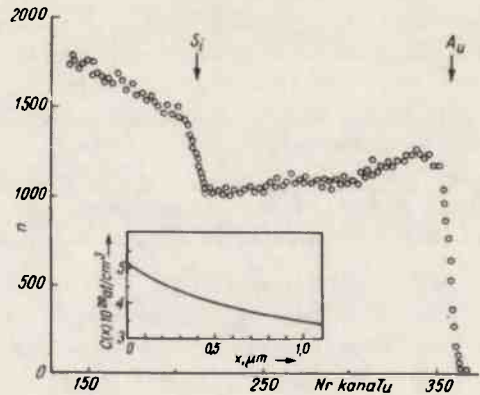
Czułość metody uzależniona jest od rodzaju implantów i podłoża. W przypadku ciężkich implantów w krzemie wynosi ona: Ar -  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, Go -  $2 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>, Ag -  $5 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, Au -  $10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.

Do pomiaru rozkładów lekkich implantów wykorzystuje się zazwyczaj reakcje jądrowe. I tak dla pomiarów rozkładów boru w krzemie wykorzystano reakcję  $^{11}\text{B}/p, \alpha/^{10}\text{Be}$  zapewniającą czułość rzędu  $10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.

Za pomocą rozpraszania elastycznego mogą być również wyznaczone profile dyfuzji ciężkich domieszek. Na rys. 21 pokazano widmo energetyczne cząstek  $\alpha$  o energii początkowej 1,8 MeV, rozproszonych na próbce krzemowej z wdyfundowanym złotem. Na rysunku tym pokazano również profil koncentracji złota wyznaczony na podstawie analizy otrzymanego widma.



Rys. 20. Widmo energetyczne otrzymane w wyniku bombardowania cząstkami  $\alpha$  o energii 1,8 MeV płytki krzemowej implantowanej galem



Rys. 21. Widmo energetyczne otrzymane w wyniku bombardowania cząstkami  $\alpha$  o energii 1,8 MeV płytki krzemowej z wdyfundowanym złotem.

Omówione zastosowania mikroanalizy jądrowej do badania struktur półprzewodnikowych nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwości tej metody. Badania tego rodzaju prowadzone są przy ścisłej współpracy z Instytutem Technologii Elektronowej przy Naukowo-Produkcyjnym Centrum Półprzewodników i ich dalszy rozwój podyktowany jest głównie potrzebami technologii półprzewodników. Ze względu na perspektywy dalszego stosowania metody mikroanalizy jądrowej wydaje się celowe uwypuklenie następujących jej podstawowych cech charakterystycznych:

- nieniszczący charakter badań,
- zakres grubości analizowanych warstw powierzchniowych -  $10^{-2}$  -  $10 \mu\text{m}$ ,
- możliwość detekcji niemal wszystkich interesujących pierwiastków w pobliżu powierzchni próbki z czułością poniżej 1 monowarstwy atomowej lub domieszek o koncentracjach rzędu  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>. /W przypadku boru w krzemie wykrywane są koncentracje rzędu  $10^{16}$  at/cm<sup>3</sup>/,
- dokładność pomiarów około 5%, ograniczoną głównie błędami statystycznymi /uzyskuje się ją w ciągu 1 godz. pomiarów/,
- głębokościowa zdolność rozdzielcza około 300 Å.

## Badanie wpływu przygotowania materiału na stopień czystości jego powierzchni

W procesie wytwarzania gotowych elementów z czystych materiałów może dochodzić do ich wtórnego zanieczyszczania. Najbardziej na zanieczyszczenia narażona jest powierzchnia, do której mogą przedostawać się różne pierwiastki podczas cięcia, szlifowania, polerowania, wygrzewania, trawienia itp. Na zagadnienie to zwrócono już uwagę przy omawianiu odczynników stosowanych w procesach technologicznych.

Wielu informacji na temat wpływu przygotowania materiału na stopień czystości jego powierzchni mogą dostarczyć metody analityczne, które zostały już omówione w rozdziale drugim, oraz metoda autoradiografii. Metodę tę zastosowano do badania czystości płytek krzemowych stosowanych w technice półprzewodników.

Na rys. 22 przedstawiono typowy autoradiogram płytki krzemowej, którą przed ekspozycją autoradiogramu napromieniano w reaktorze. Wyraźnie występują na nim zaczernienia w postaci punktów lub plam oraz linii. Większość zanieczyszczeń, widocznych na autoradiogramach, zawarta jest w stosunkowo cienkiej warstwie powierzchniowej. Po usunięciu tej warstwy /utlenieniem anodowym/ ze środkowej części płytki i po późniejszym sporządzeniu autoradiogramu zaczernienia widoczne są tylko w obszarze, z którego powierzchnia nie była zdejmowana. Tak właśnie wygląda autoradiogram płytki zamieszczony na rys. 23, a wykonany z płytki implantowanej golem, po zdjęciu z jej środkowego obszaru warstw o łącznej grubości około 4000 Å. Autoradiogram eksponowano po schłodzeniu promieniotwórczego izotopu galu, zaczernienia nie pochodzą więc od tego pierwiastka.

Podobne wyniki uzyskano dla płytek implantowanych fosforem po zdjęciu ze środkowej części powierzchni płytki warstw o grubości około 3000 Å /rys. 24/. Fosfor tworzy w strumieniu neutronów termicznych promieniotwórczy izotop stosunkowo długożyciowy ( $T_{1/2} = 14$  dni). Implantacja tym pierwiastkiem nie przeszkadza jednak w obserwacji zanieczyszczeń. Świadczy o tym przedstawiony na rys. 25 autoradiogram wykonany z płytki implantowanej fosforem. Zaczernienia na autoradiogramie pochodzące od  $^{32}\text{P}$  nie maskuje jednak licznych drobnych skupień zanieczyszczeń. Ponieważ gęstość, z jaką występują te zaczernienia, jest podobna w obszarach implantowanym i nieimplantowanym, zanieczyszczeń tych nie można wiązać z procesem implantacji.

W pewnych przypadkach obraz autoradiograficzny umożliwia uzyskanie wstępnych informacji, na jakim etapie obróbki materiału została wprowadzona do niej podstawowa ilość zanieczyszczeń. Na rys. 26 przedstawiono autoradiogram płytki implantowanej argonem. Argon nie tworzy w strumieniu neutronów termicznych promieniotwórczego izotopu, zaczernienia pochodzą więc od zanieczyszczeń. Na autoradiogramie tym zaczernienia mają charakter pasmowy, co sugeruje związek z procesem polerowania płytki.

Stosując opisany sposób postępowania zbadano szereg płytek krzemowych po różnych warunkach ich przygotowania. Wszystkie podane wyniki pochodzą z prac wykonanych dla NPCP [3, 20].

Autoradiografia dostarcza informacji o rozmieszczeniu zanieczyszczeń w materiałach, jednak nie pozwala na ich identyfikację i określenie ilości. Do tego celu należy stosować równocześnie pomiary spektrometryczne. Analizo widm umożliwia dokonanie jakościowej analizy. Należy przestrzec przed automatycznym porównywaniem autoradiogramów pochodzących z płytek poddanych różnej obróbce. Jeżeli w porównywanych płytkach sumaryczna ilość zanieczyszczeń będzie nawet zbliżona,



to mogą one różnić się składem chemicznym. Intensywność zoczenia autoradiogramów zależy od rodzaju emitowanego promieniowania i jego energii, a więc od zawartych w zanieczyszczeniach pierwiastków. Dlatego też najbardziej korzystne jest równoczesne stosowanie obu metod.

Bardzo łatwo powierzchnia może zostać zanieczyszczona sodem /wystarczy dotknięcie palcem/. Ważno jest więc możliwość wykonania analizy ze względu na ten pierwiastek. Oznaczenie sodu przeprowadzać można metodą neutronowej analizy aktywacyjnej. Między innymi analizę przeprowadzono dla płytek krzemowych z naniesionymi na nie drogą termiczną warstwami tlenkowymi o grubości 1400 Å. Stwierdzono, że w obu przypadkach zawartość sodu w warstwie tlenkowej była znacznie niższa niż w samym krzemie metalicznym, przy czym zawartość sodu w krzemie uzyskano w obu przypadkach identyczny wynik  $-2,87 \cdot 10^{16}$  at Na/cm<sup>3</sup> Si. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- 1/ najwięcej informacji o stanie powierzchni płytek krzemowych można uzyskać stosując komplementarnie analizę aktywacyjną i autoradiografię;
- 2/ przeważająca część zanieczyszczających pierwiastków wprowadzana jest w procesie obróbki płytki; zanieczyszczenia te występują głównie w warstwie powierzchniowej;
- 3/ w pewnych przypadkach możliwe jest stwierdzenie, w czasie jakiego zabiegu zanieczyszczenia te zostały wprowadzone.

#### Inne zastosowanie metod techniki jądrowej

Omówione zastosowania nie wyczerpują możliwości wykorzystania techniki jądrowej w badaniach materiałów i procesów stosowanych w przemyśle elektronicznym. Podane przykłady są najbardziej typowe i dotyczą badań, które były już w kraju z powodzeniem stosowane.

Duże możliwości zastosowań metod jądrowych istnieją w elektrochemii. Procesy galwaniczne są powszechnie stosowane tak w przemyśle elektronicznym, jak i elektrotechnicznym. Prace takie prowadzone były wspólnie z Instytutem Badania Produkcji i Zastosowań Radioizotopów w Pradze [12, 29]. Pozwoliły one na zbadanie wpływu szeregu czynników geometrycznych i hydrodynamicznych na jednorodność rozmieszczenia powierzchniowego metalu nanoszonego galwanicznie i no charakter przenoszenia masy w elektrolizerach.

Niejednorodność w układach elektrochemicznych określano metodą autoradiografii. Film autoradiograficzny spełnia rolę detektora pozwalającego na rejestrowanie lokalnych zmian ilości naniesionego galwanicznie znacznika. Na podstawie wzorców można określić zależność pomiędzy ilością naniesionego metalu na powierzchnię o gęstością zaczemienia na autoradiogramie. Znajomość tych zależności umożliwia poznanie niektórych parametrów elektrochemicznych, jak lokalnych gęstości prądu, grubości hipotetycznej warstwy Nernsta i ewentualnie współczynników przenoszenia masy. Zbadano modelowe elektrolizery przepływowe [29] oraz z wymuszonym mieszanym, czyli elektrolizery, w których najczęściej prowadzone są procesy na skalę przemysłową.

Badania takie umożliwiają optymalizację procesów elektrochemicznych oraz stosowanych urządzeń. Ma to szczególne znaczenie dla omawianych przemysłów, gdyż nanoszone galwanicznie metale są najczęściej metalami szlachetnymi i bardzo drogimi, a optymalizacja procesów prowadzi nie tylko do podwyższenia parametrów użytkowych wytwarzanych elementów, ale również oszczędności tych metali.



Do bieżącej kontroli warstw galwanicznych produkowane są przez ZZUJ "Polon" mierniki grubości powłok typu GIL-21, umożliwiające kontrolę pokryć od 0,2 do 60  $\mu\text{m}$ . Miernik ma szereg zakresów pomiarowych, co gwarantuje dużą dokładność, która dla warstw złota i srebra na miedzi oraz złota na srebrze wynosi około 5%. Czesy pomiaru są stosunkowo krótkie i nie przekraczają 4 minut.

Przemysł elektroniczny zużywa duże ilości specjalnej ceramiki. W produkcji elementów ceramicznych duże znaczenie odgrywają również metody techniki jądrowej. Można przy ich zastosowaniu badać między innymi:

- jednorodność wymieszania wieloskładnikowych mas ceramicznych [15, 30].
- jednorodność składu chemicznego po spiekaniu [31],
- dyfuzję pierwiastków w ceramice podczas tworzenia złącz ceramiko-metal oraz w procesach spiekania [32] itp.

W produkcji ceramiki stosowane są również urządzenia izotopowe do pomiarów wielkości fizycznych, np. wilgotności, gęstości, powierzchni właściwej itp. Do wykonywania szybkich analiz chemicznych stosowane są z powodzeniem metody fluorescencyjne. Wymienione urządzenia i metody umożliwiają szybkie uzyskiwanie informacji i, co w przemyśle jest bardzo ważne, prowadzenie pomiarów ciągłych.

Coraz większego praktycznego znaczenia w zakresie badania struktury magnetycznej antyferromagnetyków, ferri- i ferromagnetyków nabiera spektrometria efektu Mössbauera.

Przygotowanie aparaturowe i opanowanie techniki eksperymentalnej oraz interpretacji wyników umożliwia prowadzenie w kraju szeregu badań z tej dziedziny. W Zakładzie Fizyki Jądrowej IBJ metodę tę zastosowano do badania ferrytów itrowych o strukturze granatu [33]. Stwierdzono między innymi wpływ wanadu na stabilizację namagnesowania tych materiałów. Należy podkreślić, że zastosowanie spektrometrii efektu Mössbauera umożliwia uzyskanie informacji nieosiągalnych innymi metodami.

## PODSUMOWANIE

Przedstawiony przegląd wskazuje na duże możliwości zastosowań techniki jądrowej w przemyśle elektronicznym. Metody te znajdują zastosowanie do badania materiałów i gotowych elementów oraz w technologii ich wytwarzania. Mogą one być z powodzeniem stosowane na etapie opracowywania technologii i do kontroli produkcji.

W wyborze kierunków, w jakich należy rozwijać zastosowanie metod techniki jądrowej, decydującą rolę odgrywają takie czynniki, jak szybkość uzyskiwania informacji oraz ich kompleksowość, niższe koszty w porównaniu z innymi metodami, lepsza czułość i unikalność otrzymywanych wyników. Wykazano, że dla różnych materiałów oraz różnych technologii o ekonomiczności zastosowań decydują inne czynniki. W wielu przypadkach metody techniki jądrowej mają przewagę nad metodami konwencjonalnymi; często nawet są niezastąpione.

Omówione wyżej zalety metod techniki jądrowej rekompensują ujemne strony ich stosowania, do których niewątpliwie należy konieczność rozporządzenia reaktorem lub innym źródłem cząstek elementarnych. Trudność to dyktuje pewien podział stosowanych metod np. na następujące grupy:

1. Metody, które mogą być stosowane tylko w Instytucie Badań Jądrowych. Do takich metod należy neutronowa analiza aktywacyjna /reaktorowo/, dla której niezbędny

jest oprócz reaktora cały system - poczta pneumatyczna, komory gorące itp. oraz mikroanaliza jądrowa warstw powierzchniowych, wykorzystująca aktywację cząstkami naładowanymi i pomiary bezpośrednio na wiązce akceleratora.

2. Metody instrumentalne oraz takie, które po adaptacji i odpowiednim przygotowaniu można stosować bezpośrednio w przemyśle. Zaliczyć do nich można wszystkie metody pomiarów wielkości fizycznych, badanie efektywności oczyszczania materiałów itp. Tam, gdzie niezbędne jest stosowanie źródeł otwartych, należy uruchomić laboratoria izotopowe.

3. W niektórych metodach konieczne jest stosowanie złożonej i unikalnej aparatury. Najkorzystniejsze jest wtedy realizowanie prac wspólnie z Zakładami IBJ. Do badań takich należą np. badania profili implantacji, badania dyfuzji, spektrometria efektu Mössbauera i inne.

Wszystkie te metody wymagają ciągłego doskonalenia polegającego m.in. na podwyższeniu czułości i zdolności rozdzielczej metod analitycznych oraz metod detekcji promieniowania, na szukaniu coraz lepszych sposobów interpretacji wyników oraz na podwyższeniu stopnia ich instrumentalizacji. Prace w tym kierunku są prowadzone i nadal będą prowadzone w poszczególnych Zakładach Instytutu Badań Jądrowych.

#### Literatura

1. D.Lafeuille, D.Roche: *Analysis* 2, 3, 207, 1973.
2. H.Jaskólska, L.Wódkiewicz, J.Minczewski: *Chemia Analit.* 9, 459, 1964.
3. H.Jaskólska, L.Waliś, L.Rowińska, T.Chajęcki: *Opracowanie IBJ Nr 60/XX/73.*
4. W.Żmijewska: *Chemia Analit.* 15, 1025, 1970.
5. H.Jaskólska: *Chemia Analit. /w druku/.*
6. R.Dybczyński, L.Waliś: *Opracowanie IBJ Nr 55/Ch-XX/72.*
7. H.Jaskólska: */praca przygotowana do druku/.*
8. L.Kuchor: *Bergakademie*, 14, 9, 1962.
9. K.Brada, M.Jezuit, L.Waliś, S.Wojciechowski: *Materiały VII Konferencji Metaloznawczej Puławy, 1972,*
10. W.Geil: *Reinstoffe Wissenschaft und Technik*, Berlin 1963.
11. A.Kalinowski: *Praca doktorska P.W.* 1971.
12. L.Waliś, M.Radwan, B.Štverák, I.Roušar: *Radioisotopy* 12, 3, 359, 1971.
13. M.Radwan, L.Waliś: *Isotopenpraxis* 10, 398, 1967.
14. K.Cichomska, L.Waliś: *Isotopenpraxis /w druku/.*
15. K.Cichomska, L.Waliś: *Opracowanie IBJ Nr 154/XX/72.*
16. W.Wroński: *Opracowanie IBJ Nr 56/Ch-XX/72.*
17. W.Wroński: *Opracowanie IBJ Nr 75/XX/72.*
18. W.Wroński: *Opracowanie IBJ Nr 61/XX/73.*
19. A.Golański, R.Dybczyński: *Nukleonika.*
20. H.Jaskólska, L.Waliś, B.Notanson-Wojstowicz, H.Gałkowska */praca przygotowana do druku/.*
21. K.Freyer, H.Baumbach, G.Hortmann: *Radioisotopy* 13, 3, 589, 1972.
22. G.Amsel, D.Samuel: *J.Phys.Chem. Solids*, 23, 1707, 1962.
23. A.Turkevitch: *Science*, 134, 672, 1961.
24. A.Turos, Z.Wilhelmi: *Nukleonika*, XIII, 975, 1968 i XIV, 319, 1969.
25. A.Turos, L.Wieluński: *Nucl.Instr. and Meth.*, 104, 117, 1972.
26. A.Barcz, A.Turos, L.Wieluński: *Int.J.Appl.Radiat. Isotopes /w druku/.*
27. A.Turos, L.Wieluński, J.Oleński: *Phys.Stat.Sol.* o 16, 211, 1973.
28. A.Turos, L.Wieluński, A.Barcz: *Nucl.Instr.and Meth.* III, 605, 1973.
29. B.Štverák, I.Roušar, M.Srb, L.Waliś: *PTJ*, 17, 183, 1973.
30. K.Swiągół, J.Michalik, M.Radwan: *Raport IBJ Nr 1372/XX, 1972.*
31. L.Waliś, J.Koczor, M.Radwan, B.Štverák, O.Štepan: *Radioisotopy* 13, 4, 639, 1972.
32. A.Lutze-Birk, E.Weźranowski, M.Radwan: *Archiwum Elektrotechniki* 16, 811, 1967.
33. J.Suwalski, J.Piekoszewski, L.Dąbrowski, S.Makolągwa: *Proceedings of the Conference on Mössbauer Spectrometry, Vol. 1, 280, Dresden 1971.*