

---

# ГІДРОТЕХНІЧНЕ БУДІВНИЦТВО, ВОДНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА ВОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ

---

## HYDRAULIC CONSTRUCTION, WATER ENGINEERING AND WATER TECHNOLOGIES

УДК 621.328

DOI <https://doi.org/10.32782/tnv-tech.2023.6.25>

### ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ КВАРЦОВИХ РЕАКТОРІВ ДЛЯ ДИФУЗІЇ БОРУ У ВИРОБНИЦТВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ДІОДІВ

---

*Литвиненко В. М.* – кандидат технічних наук,  
доцент кафедри гідротехнічного будівництва,  
водної та електричної інженерії  
Херсонського державного аграрно-економічного університету  
ORCID ID: 0000-0002-9425-5551

Кварцові реактори у складі дифузійних печей широко застосовуються у виробництві напівпровідникових приладів і інтегральних схем для проведення процесів термічного окислення, дифузії домішок, різного високотемпературного відпалу. У виробництві р<sup>+</sup>-n діодів кварцові реактори використовуються для дифузії бору. В процесі дифузії на внутрішніх стінках кварцових реакторів і в порах в кварці утворюється боросилікатне скло, що є хорошим гетером. При температурах дифузії бору (900–1200°С) боросилікатне скло інтенсивно адсорбує різні домішкові атоми, гази і пари. Так як дифузійні кварцові реактори, лодочки і підкладки при експлуатації сильно насичуються дифузвантом і іншими забруднюючими домішками, а високі температури і тривалий контакт з хімічно активними газоподібними середовищами викликає розкльовування і збільшення пористості кварцу, адсорбційна здатність його поверхні безперервно збільшується і оснащення стає неконтрольованим джерелом домішок. Окрім того, поверхня кварцу руйнується і утворена крихта забруднює поверхню напівпровідникових пластин, що обробляються. Показано, що причиною незадовільного очищення кварцових реакторів при їх обробці в кислотних травниках є утворення в внутрішній поверхні реакторів важкорозчинних з'єднань типу Si-B, які зазвичай утворюються на поверхні кварцу при проведенні процесів дифузії бору. Детально розглянута запропонована технологія очистки кварцевого реактора за допомогою його додаткової обробки водяною парою перед проведенням хімічної обробки. Встановлено, що попередня обробка внутрішньої поверхні реактора водяною парою в діапазоні температур 700–800°С на протязі 15–30 хвилин дає можливість зменшити в'язкість боросилікатного скла, що забезпечує повне його видалення з поверхні та пор в кварці в процесі послідувочної обробки в плавиковій кислоті. Наведено експериментальні результати дослідження впливу розробленої технології очищення кварцового реактора на характеристики діодних структур, що виготовляються при використанні досліджуваного реактора, та показана її ефективність щодо зниження рівня зворотних струмів і підвищення виходу придатних діодів.

**Ключові слова:** кварцовий реактор, боросилікатне скло, дифузія бору, домішки, водяна пара.

---

**Lytvynenko V. M. Optimization of quartz reactor cleaning technology for boron diffusion in the production of semiconductor diodes**

Quartz reactors as part of diffusion furnaces are widely used in the production of semiconductor devices and integrated circuits for carrying out processes of thermal oxidation, diffusion of impurities, various high-temperature annealing. In the production of p<sup>+</sup>-n diodes, quartz reactors are used for boron diffusion. In the process of diffusion, borosilicate glass is formed on the inner walls of quartz reactors and in the pores of quartz, which is a good hetero. At boron diffusion temperatures (900–1200°C), borosilicate glass intensively adsorbs various impurity atoms, gases and vapors. Since diffusion quartz reactors, boats and substrates during operation are heavily saturated with diffusant and other polluting impurities, and high temperatures and prolonged contact with chemically active gas environments cause vitrification and increased porosity of quartz, the adsorption capacity of its surface continuously increases and the equipment becomes an uncontrolled source of impurities. In addition, the surface of the quartz is destroyed and the resulting crumb contaminates the surface of the semiconductor wafers being processed. It is shown that the reason for the unsatisfactory cleaning of quartz reactors during their processing in acid chlorinated water is the formation on the inner surface of the reactors of poorly soluble compounds of the Si-B type, which are usually formed on the surface of quartz during boron diffusion processes. The proposed technology for cleaning the quartz reactor using its additional steam treatment before chemical treatment is considered in detail. It was established that preliminary treatment of the inner surface of the reactor with water vapor in the temperature range of 700–800°C for 15–30 minutes makes it possible to reduce the viscosity of borosilicate glass, which ensures its complete removal from the surface and pores in quartz during the subsequent treatment in hydrofluoric acid. The experimental results of the study of the impact of the developed quartz reactor cleaning technology on the characteristics of diode structures manufactured using the research reactor are presented, and its effectiveness in reducing the level of reverse currents and increasing the output of suitable diodes is shown.

**Key words:** quartz reactor, borosilicate glass, boron diffusion, impurities, water vapor.

**Постановка проблеми.** Очищення кварцових реакторів, використовуваних для дифузії бору, представляє значну трудність. Особливо важкорозчинними є плівки боросилікатного скла, що утворюються на внутрішній поверхні реакторів в процесі дифузії бору. Для їх видалення, зазвичай, використовують комплексну хімічну обробку, яка, зазвичай, не забезпечує видалення з поверхні кварцу плівки боросилікатного скла, насиченої забруднюючими домішками. Домішки, що містяться в кварці, можуть проникати в р-п – структури, що виготовляються, знижуючи їх вихід. Розроблено багато методів обробки кварцових реакторів, використовуваних для дифузії бору, але їм бракує повне видалення плівки боросилікатного скла з внутрішньої поверхні кварцового реактора та пор в кварці.

**Формулювання мети дослідження.** Дана робота присвячена розробці ефективного способу очистки внутрішньої поверхні кварцових реакторів, що застосовуються при дифузії бору, яка б забезпечувала повне видалення боросилікатного скла з внутрішньої поверхні та пор в кварці з метою підвищення відсотка придатних діодів, що виготовляються з використанням досліджувальних реакторів, за рахунок покращання їх зворотних характеристик.

**Викладення основного матеріалу дослідження.** Одним з традиційних способів очищення кварцового оснащення і, зокрема кварцових реакторів, являється очищення у два етапи [1]. На першому етапі здійснюється хімічна обробка оснащення в царській горілці впродовж години, промивання в дистильованій воді і сушка спиртом. Другим етапом є нагрів оснащення до 1100–1500°C в суміші хлору, хлористого водню і чотирихлористого вуглецю.

До недоліків методу слід віднести:

1. Застосування методу не забезпечує видалення з поверхні кварцу, що містить небажані домішки, плівки боросилікатного скла, оскільки вона є практично нерозчинною в подібних травниках.

2. Висока токсичність методу в результаті застосування хлорвмісних газів, що вимагає застосування спеціального дорогого устаткування.

Інший відомий спосіб очищення полягає в обробці кварцового реактора в концентрованій плавиковій кислоті і подальшого промивання у воді [2]. Для цього реактор заповнюють на одну третину концентрованою плавиковою кислотою і обертають навколо повздовжньої вісі, промивають на протязі 10–30 хв. Після розбавлення і зливу плавикової кислоти, внутрішню поверхню реактора протирають ватно-батистовим тампоном, змоченим плавиковою кислотою до повного видалення забруднень, а потім промивають проточною водою на протязі 20–30 хв. Щоб видалити каплі вологи, реактор споліскують етиловим спиртом або продувають азотом. Заключним етапом очистки являється відпал реактора в дифузійній печі при температурі дифузії або окислення на протязі 24 год з безперервним пропусканням через нього інертного газу.

Основним недоліком відомого методу є те, що його застосування для очищення кварцового реактора не забезпечує повного видалення з поверхні кварцу плівки боросилікатного скла, що утворюється на стінках реактора в процесі дифузії, тому що, зазвичай, до складу боросилікатного скла входить важкорозчинна фаза типу Si – B (наприклад,  $\text{SiB}_4$ ,  $\text{SiB}_6$  та ін.) [3], яка є важкорозчинною у плавиковій кислоті. Формула боросилікатного скла:  $(\text{B}_2\text{O}_3)_m (\text{SiO}_2)_n$ , де  $m$  і  $n$  можуть мати різні значення. Борний ангідрид  $\text{B}_2\text{O}_3$  утворює з двоокисом кремнію  $\text{SiO}_2$  безперервний ряд твердих розчинів в широкому діапазоні концентрацій і його вміст у боросилікатному склі може змінюватися від 0 до 80%. При надлишку бору можливе утворення важкорозчинних з'єднань типу Si – B, що мають коричневий колір. Наявність фази Si – B у складі боросилікатного скла практично виключає розчинення і подальше видалення таких плівок за допомогою хімічних травників [3]. Очевидно, що для видалення з поверхні кварцових реакторів плівок боросилікатного скла за наявності в їх складі фази Si – B необхідно, якимсь чином, змінити склад скла, зменшивши його в'язкість.

Запропонований спосіб очищення кварцових реакторів полягає в наступному. Експеримент 1. Кварцовий реакторі 1, що підлягає очищенню, підключають до парогенератора 2 (рис. 1), заправленого деіонізованою водою з питомим опором ( $\rho \geq 18$  МОм), і проводять обробку внутрішньої поверхні труби водяною парою з метою дії на плівку боросилікатного скла 3. При цьому кварцовий реактор знаходилася в дифузійній печі при  $T = 700^\circ\text{C}$ . Тривалість обробки труби водяною парою складає 30 хв. Після обробки водяною парою кварцовий реактор поміщають у ванну з концентрованою плавиковою кислотою і, обертаючи навколо подовжньої осі, витримують в ній впродовж 25 хв. Потім реактор промивають проточною деіонізованою водою на протязі 30 хв. і продувають сухим азотом для видалення крапель вологи. Далі оброблений реактор поміщають в дифузну піч і відпалюють при температурі дифузії ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ) в потоці аргону впродовж 2 годин з метою остаточного видалення вологи.

Експеримент 2. Очищення реактора проводять за технологією, описаною в експерименті 1, із тієї різницею, що при обробці водяною парою кварцовий реактор знаходилася в дифузійній печі при температурі  $750^\circ\text{C}$ , а тривалість обробки скла 20 хв.

Експеримент 3. Очищення кварцового реактора проводять відповідно до технології, описаної в експерименті 1. На відміну від експериментів 1 і 2 температура кварцового реактора при її обробці водяною парою скла 800 $^\circ\text{C}$ , а тривалість обробки реактора водяною парою – 15 хвилин.

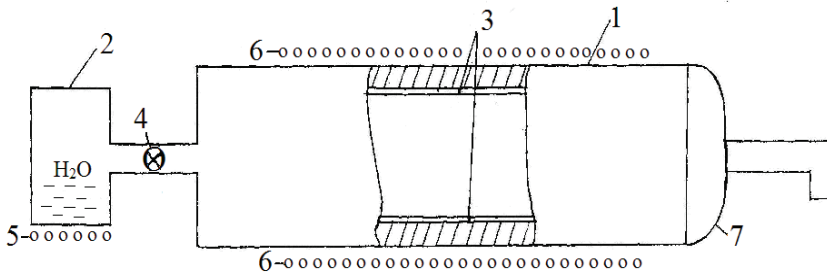


Рис. 1. Схема проведення експерименту: 1 – кварцовий реактор; 2 – парогенератор; 3 – шар боросилікатного скла на стінці кварцового реактора; 4 – вентиль; 5 – нагрівач парогенератора; 6 – нагрівач дифузійної печі; 7 – заглушка

Таким чином, експериментальним шляхом встановлені оптимальні граничні значення температур і тривалості обробки кварцових реакторів водяною парою, які склали відповідно 700–800°C і 15–30 хвилин.

Для випробування розробленого способу обробки кварцових реакторів було вибрано шість кварцових реакторів, які до цього впродовж місяця використовувалися при проведенні дифузії бору в кремнієві структури з використанням твердого джерела дифузії бору BN. Три реактора були оброблені запропонованим способом згідно режимів, приведених в експериментах 1, 2 і 3. Інші три реактора оброблялися відомим способом [2]. Якщо порівняти технологію очищення відомим і запропонованим способами то, очевидно, що відмінність двох способів очищення полягає тільки в додатковій обробці реакторів водяною парою перед хімічним очищенням (запропонований спосіб).

Ефективність використання запропонованого способу очищення кварцових реакторів визначалася таким чином. Кремнієві пластини  $n$  – типу провідності з питомим опором 2 Ом·см окислювали в кварцовому реакторі термічного окислення ( $T_{\text{ок}} = 1050^\circ\text{C}$ ) до отримання на їх поверхні плівки двоокису кремнію  $\text{SiO}_2$  завтовшки 0,15 мкм. Пластини з вирощеною плівкою  $\text{SiO}_2$  розділили навпіл. Одну з половинок кожної пластини відпалювали в одному з реакторів, оброблених відомим способом, іншу – в одному із реакторів, оброблених запропонованим способом. Режим відпалу відповідав режиму проведення процесу дифузії бору:  $T = 1000^\circ\text{C}$ , час – 30 хв, середовище – суміш кисню і аргону (1 : 60). Потім на половинки пластин, що відпалювались, напилили плівку алюмінію, провели фотолітографію по шару алюмінію. На отриманих МОН-структурах Si – SiO<sub>2</sub> – Al розраховували середню величину сумарного заряду  $Q_{\text{ss}}$  і щільність поверхневих станів  $N_{\text{ss}}$  на межі розділу Si – SiO<sub>2</sub> за методикою, приведеною в роботі [4]. Порівняння «зарядових» характеристик плівки  $\text{SiO}_2$ , що відпалювалась, і стало оцінкою якості відомого і запропонованого способів очищення кварцових реакторів. Результати виміру «зарядових» характеристик оксиду на пластинках, що відпалювались в шести випробовуваних кварцових реакторів, приведені в таблицях 1, 2 і 3. Причому результати, приведені в таблицях 1, 2 і 3 для пластин, що відпалювались в кварцових реакторах, очищених запропонованим способом, належать режимам очищення реакторів, відповідно до експериментів 1, 2 і 3. Як видно з таблиць 1, 2 і 3, використання запропонованого способу очищення кварцових реакторів дозволяє істотно зменшити величину сумарного заряду  $Q_{\text{ss}}$  і щільність поверхневих станів  $N_{\text{ss}}$  на межі розділу Si – SiO<sub>2</sub>, що є найважливішими характеристиками

захисних шарів  $\text{SiO}_2$ , які визначають якість електричних параметрів напівпровідникових приладів, а також їх стабільність.

Таблиця 1  
**Залежність «зарядових» характеристик на межі розділу Si –  $\text{SiO}_2$  від способу очищення кварцових реакторів за режимами експерименту 1**

Спосіб очищення кварцового реактора	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$ , Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$
Відомий спосіб очищення	4,6	2,9
Запропонований спосіб очищення	2,8	1,75

Примітка:  $Q_{ss}$  і  $N_{ss}$  – відповідно сумарний заряд окисла і щільність поверхневих станів на межі розділу Si –  $\text{SiO}_2$ .

Таблиця 2  
**Залежність «зарядових» характеристик на межі розділу Si –  $\text{SiO}_2$  від способу очищення кварцових реакторів за режимами експерименту 2**

Спосіб очищення кварцового реактора	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$ , Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$
Відомий спосіб очищення	4,1	2,6
Запропонований спосіб очищення	2,5	1,6

Таблиця 3  
**Залежність «зарядових» характеристик на межі розділу Si –  $\text{SiO}_2$  від способу очищення кварцових реакторів за режимами експерименту 3**

Спосіб очищення кварцового реактора	$Q_{ss} \cdot 10^{-10}$ , Кл	$N_{ss} \cdot 10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$
Відомий спосіб очищення	4,8	3,0
Запропонований спосіб очищення	3,1	1,9

Ще одним критерієм ефективності розробленої технології очищення кварцових труб являється порівняння залежності рівня зворотних струмів діодних структур, виготовлених з використанням кварцового реактора, очищеного за розробленою і базовою технологіями, від методу обробки кварцових реакторів, який використовувався при створенні p-n переходу. З цією метою були виготовлені діоди за стандартною епітаксiallyно-планарною технологією [3] на кремнієвих епітаксiallyних структурах, які мали питомий опір  $1,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  і товщину  $11 \text{ мкм}$ . Кожна з експериментальних партій ділилася на дві рівні частини. На одній частині пластин дифузія бору здійснювалася за використанням реактора, очищеного за базовою технологією, на іншій – за розробленою технологією. Дифузійний процес проводився за температури  $1050^\circ\text{C}$  на протязі  $20 \text{ хв}$ . Результати контролю готових діодних структур по рівню зворотного струму приведені в таблиці 4. Критерій придатності:  $I_{зв} \leq 1 \text{ мкА}$  при зворотній напрузі  $35 \text{ В}$ .

Як видно з таблиці 4, застосування оптимізованої технології очистки кварцового реактора дає можливість підвищити вихід придатних діодних структур у середньому на 6,7%. При цьому діодні структури, які виготовлені при використанні кварцового реактора, очистка якого проводилась за розробленою технологією, мали рівень зворотних струмів у 2 ... 7 разів нижчий в порівнянні з діодними структурами, виготовленими з використанням базової технології очистки кварцового реактора.

Таблиця 4

**Залежність зворотних струмів діодних структур від методу очистки кварцового реактора**

Номер партії	Вихід придатних діодних структур, %	
	Базова технологія очистки кварцового реактора	Оптимізована технологія очистки кварцового реактора
1	78,6	82,9
2	76,3	83,4
3	77,4	84,2
4	75,2	83,9
5	75,8	82,7

Також з метою порівняння якості очистки кварцових реакторів, яка проводилась за базовою та розробленою технологіями, проводився візуальний контроль внутрішньої поверхні реакторів після завершення очистки. Візуальний контроль показав, що розроблена технологія забезпечує повне видалення плівок боросилікатного скла з поверхні внутрішніх стінок реактора. В той же час при обробці реакторів базовим методом в усіх трьох експериментах на поверхні реакторів були помічені острівки плівок темно коричневого кольору, що говорить про залишки важко розчинної фази типу Si – В.

Істотне підвищення ефективності очищення кварцових реакторів при використанні розробленого способу можна пояснити таким чином. Під впливом водяної пари, очевидно, відбувається окислення фази Si – В, що входить до складу боросилікатного скла, а також зміна в'язкості скла. Це значно покращує розчинність плівки боросилікатного скла при подальшій обробці кварцового реактора в плавиковій кислоті. Водяна пара, глибоко проникаючи в пори кварцу, забезпечує його очищення від плівок боросилікатного скла і, отже, від домішкових забруднень.

**Висновки.** Використання запропонованої технології очищення кварцових реакторів проведенням їх попереднього відпалу в середовищі водяної пари в діапазоні температур 700–800°C на протязі 15–30 хвилин перед хімічною обробкою реакторів в плавиковій кислоті забезпечує повне очищення внутрішньої поверхні реактора від плівок боросилікатного скла разом з забруднюючими домішками, і, як наслідок, дає можливість зменшити рівень зворотних струмів і підвищення виходу придатних діодів, що виготовляються при використанні досліджуваного реактора.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:**

1. Маслов А.А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1970. 296 с.
2. Мокеев О.К., Романов А.С. Химическая обработка и фотолитография в производстве полупроводниковых приборов и микросхем. М.: Высшая школа, 1979. 272 с.

3. Литвиненко В.М. Фізика та технологія напівпровідникових діодів. Монографія. Херсон : ФОП Вишемирський В.С, 2018. 184 с.
4. Литвиненко В.М., Вікулін І.М. Вплив властивостей поверхні на зворотні характеристики напівпровідникових приладів. Вісник ХНТУ, 2018. Т. 64. №1. С. 46–56.

#### REFERENCES:

1. Maslov A.A. (1970) *Tehnologiya i konstrukcii poluprovodnikovyyh priborov* [Technology and designs of semiconductor devices]. Moscow, Energy, 296 p. [in Russian]
  2. Mokeev O.K., Romanov A.S. (1979) *Himicheskaya obrabotka i fotolitografiya v proizvodstve poluprovodnikovyyh priborov i mikroshem* [Chemical processing and photolithography in the production of semiconductor devices and microcircuits]. Moscow, Higher School, 1979, 272 p. [in Russian]
  3. Lytvynenko V.M. (2018) *Fizyka ta tekhnolohiya napivprovidnykovykh diodiv* [Physics and Technology of Semiconductor Diodes]. Monograph. Kherson: V.S. Vyshemyrskyi Publishing House. 184 p. [in Ukrainian]
  4. Lytvynenko V.M., Vikulin I.M. (2018) Influence of surface properties on reverse characteristics of semiconductor devices. *Visnyk of KhNTU*, vol. 64, iss.1, pp. 46-56. [in Ukrainian]
-