

620.22

Г 612



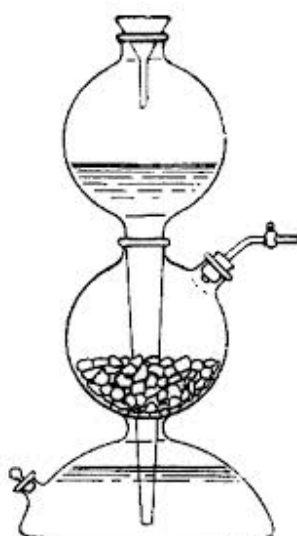
**Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія**

**О. П. Головко
О. П. Посуньо**

ХІМІЯ МІКРО- ТА НАНОТЕХНОЛОГІЙ

**Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт**

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка»*



Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

ХІМІЯ МІКРО- ТА НАНОТЕХНОЛОГІЙ

**Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт**

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка»*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри ФБМЕ,
протокол № 21 від 21.06.2013р.*

Запоріжжя
ЗДІА
2013

ББК 620.22
Г 612

*О. П. Головко
О. П. Посулько*

Відповідальний за випуск: *зав. кафедри ФБМЕ,
професор Є. Я. Швець*

Головко О. П.
Г 612 Хімія мікро- та нанотехнологій: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів ЗДІА спеціальності 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка» / Головко О. П., Посулько О. П.; Запоріж. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2013. – 40 с.

Зміст

| | |
|--|----|
| Робота № 1. Вивчення техніки виконання лабораторних робіт та правила безпеки..... | 4 |
| Лабораторна робота № 2. Дослідження простих речовин, які використовуються в мікроелектроніці та нанотехнологіях.. | 8 |
| Лабораторна робота № 3. Дослідження складних хімічних речовин..... | 13 |
| Лабораторна робота № 4. Дослідження способів деіонізації води для використання в мікроелектроніці та нанотехнологіях.. | 18 |
| Лабораторна робота № 5. Дослідження властивостей луг та їх використання в кремнієвих технологіях..... | 26 |
| Лабораторна робота № 6. Дослідження властивостей кислот та їх використання в кремнієвих технологіях | 30 |
| Лабораторна робота № 7. Селективне хімічне травлення монокристалів кремнію..... | 35 |
| Список літератури..... | 40 |

Робота № 1

Вивчення техніки виконання лабораторних робіт та правил безпеки

1.1 Правила безпеки при виконанні лабораторних робіт

При проведенні лабораторних робіт необхідно дотримуватися загальних правил роботи в хімічних лабораторіях і правил техніки безпеки, вміти грамотно скласти звіт по роботі.

У лабораторних роботах використовуються їдкі, агресивні й отрутні речовини. Тому робота в хімічній лабораторії безпечна лише при строгому дотриманні загальних правил і вимог техніки безпеки:

1. Утримувати робоче місце в чистоті й порядку.
2. Приступати до виконання лабораторної роботи лише тоді, коли чітко з'ясовані її мета й завдання, коли обдумані окремі етапи виконання експерименту.
3. Експерименти треба виконувати ретельно, акуратно, без квапливості.
4. Необхідно дотримувати всіх вимог, що наведені в методичних вказівках до лабораторних робіт.
5. Після використання реактиву його необхідно відразу ставити в штатив, щоб не створювати безладдя на робочому місці й не переплутати реактиви при розміщенні їх наприкінці заняття.
6. У лабораторії необхідно дотримуватися тиші, забороняється їсти, пити й займатися сторонніми справами.
7. Після закінчення роботи обов'язково вимити руки.

Серед хімічних реагентів є отруйні речовини, що токсично впливають на організм людини в цілому (галогени, сірководень, оксид вуглецю (II), аміак, оксиди азоту й ін.), і агресивні речовини, що локально діють на шкіру (кислоти й луги). При роботі з ними необхідно дотримувати наступних *правил по техніці безпеки*:

1. Всі експерименти з отруйними й речовинами, що сильно пахнуть, а також нагрів й випарювання розчинів робити тільки у витяжній шафі.

2. Не нахилятися над посудиною з киплячою рідиною. Пробірку, що нагрівається, тримати отвором убік, а не до себе або до сусіди, тому що може відбутися викид рідини. Прогрівати весь вміст пробірки, а не тільки знизу.

3. Визначати запах газоподібної речовини треба, не вдихаючи пари на повні груди, а направляючи їх до себе рухом руки.

4. Роботи з кислотами й лугами проводити так, щоб реактиви не попадали на одяг, обличчя, руки. Наливаючи розчин у пробірку, її треба тримати на деякій відстані від себе.

5. При роботі з невідомими речовинами необхідно проявляти підвищену обережність. У жодному разі *не можна пробувати речовину на смак!*

6. Необхідно негайно прибрати все, що пролито, розбито і розсипане на столах або на підлозі в лабораторії. У випадку, якщо кислота проллється на підлогу, її відразу треба засипати піском, зібрати його й винести із приміщення. Облите місце потрібно вимити розчином соди.

7. Набір отрутних і їдких рідин у піпетки робити не ротом, а за допомогою гумової груші.

8. При подрібнюванні сухих лугів треба надягати запобіжні окуляри. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями.

9. Не можна вживати для експериментів речовини із крапельниць, колб і впакувань без етикеток і з нерозбірливими написами.

10. У хімічній лабораторії є аптечка. Треба вміти надавати першу допомогу постраждалому, коли це необхідно (табл. 1.1).

11. При готуванні розчинів сірчаної кислоти **кислоту** потрібно лити **у воду**, а не навпаки, тому що, внаслідок сильного місцевого розігрівання, можливе розбризкування концентрованої кислоти. При цьому треба користатися тонкостінною склянкою або порцеляновим посудом.

12. Ніяких речовин з лабораторії не можна брати додому.

13. Металева ртуть і її пари - сильна отрута. Тому ртуть, пролита при поломці приладів і термометрів, повинна бути ретельно зібрана за допомогою амальгамованих пластинок з міді або білої жерсті.

14. При порізах склом рану потрібно продезінфікувати розчином пер-манганату калію або спиртом, змазати йодом і перев'язати бинтом.

15. Після надання першої допомоги потерпілого направити до лікаря.

16. З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія має вогнегасники, ящики з піском, азбестові ковдри. Необхідно знати, де

перебувають протипожежні засоби й порядок термінової евакуації з лабораторії при пожежі.

17. У всіх випадках відхилення від нормального ходу лабораторного заняття повідомляти, викладачеві або черговому лаборантові.

Таблиця 1.1 – Заходи першої допомоги постраждалому

| Подія | Перша допомога |
|---|---|
| Опіки | |
| Опіки вогнем, паром, гарячими предметами: | |
| I-го ступеня (почервоніння) | Накласти вату, змочену етиловим спиртом. Повторити змочування |
| II-го ступеня (пухирці) | Те ж. Обробляти 5 %-ним розчином KMnO_4 або 5%-ним розчином танніну |
| III-го ступеня (руйнування тканин) | Вкрити рану стерильною пов'язкою й викликати лікаря |
| Опіки кислотами, хлором або бромом | Промити опік великою кількістю води, потім 5%-ним розчином NaHCO_3 |
| Опіки лугами | Промити рясно водою |
| Опіки очей | При опіку кислотами промити 3 %-ним розчином Na_2CO_3 , при опіку лугами - 2 %-ним розчином борної кислоти |
| Отруєння | |
| Потрапляння їдких речовин у рот і травні органи | Пити кашку з оксиду магнію. При потраплянні лугів пити розчин лимонної кислоти або дуже розбавленої оцтової кислоти |
| Отруєння твердими або рідкими речовинами | Викликати блювоту, випивши 1% -ний розчин сульфата міді (II) |
| Отруєння газами | Потерпілого негайно вивести на свіже повітря |

1.2 Правила зважування реактивів

У лабораторних роботах здійснюється зважування на вагах, які розташовані безпосередньо на робочому місці. Ваги змонтовані на підставці, що має настановні гвинти, за допомогою яких ваги встановлюються в строго вертикальному положенні.

Головною частиною ваг є стовпчик з коромислом і чашками для зважування, регулювальні шайби на обох кінцях коромисла й аретир - пристрій для переводу ваг у неробочий (аретований) і в робочий стан. До ваг надається коробочка з важками й пінцетом.

При зважуванні необхідно дотримувати наступних правил.

1. Перевірити, чи вертикально стоять ваги; неправильність положення усувається за допомогою настановних гвинтів.

2. Перевірити, чи перебувають ваги в рівновазі (по відхиленню стрілки від середини шкали при відкритому аретирі); неправильність усувається за допомогою регулювальних шайб на кінцях коромисла.

3. На чашки ваг не можна ставити гарячі або брудні предмети.

4. Класти на ваги важки й зважувати предмети, а також знімати їх із чашок можна тільки при аретованих вагах.

5. Предмет, що зважується, треба класти на ліву чашку ваг. Хімічні реактиви зважують на годинному склі, у бюксі або на папері.

6. Важки варто брати тільки пінцетом і ставити на праву чашку вагів. Набір важків містить гирьки 100 г, 50 г, 20 г, 20 г, 10 г, 5 г, 2 г, 2 г, 1 г і пластинки 500 мг, 200 мг, 200 мг, 100 мг, 50 мг, 20 мг, 20 мг, 10 мг, за допомогою яких можна знайти будь-яку масу від 0,01 до 211 г. Протягом однієї роботи всі зважування здійснюються на тих самих вагах з тими самими важками.

7. При зважуванні важок ставити на чашку ваг, починаючи з більшого й поступово переходячи до меншого. По закінченні зважування записують ціну всіх покладених на ваги важків по порожніх гніздах ящика, а потім запис перевіряють по важках на чашці ваг. Після цього сумують маси, а важки прибирають у ящик.

8. Наприкінці роботи ваги повинні залишатися чистими й у повному порядку.

1.3 Вимоги до звіту

При виконанні лабораторної роботи кожний студент пише звіт по роботі. Звіт містить:

- 1) назву роботи й дату її виконання;
- 2) мету роботи в цілому й кожному окремому експерименті;
- 3) схему установки і її опис;
- 4) порядок виконання роботи (хід роботи);
- 5) таблицю експериментальних даних;
- 6) обчислення шуканої величини;
- 7) розрахунок погрішності експерименту;
- 8) висновки.

Лабораторна робота № 2

Дослідження простих речовин, які використовуються в мікроелектроніці та нанотехнологіях

Мета роботи: вивчити властивості водню, кисню й кремнію та їх використання в виготовленні матеріалів для мікроелектроніки та нанотехнологій

2.1 Короткі теоретичні відомості

Прості речовини складаються з атомів одного хімічного елемента й підрозділяються на метали й неметали. До неметалів належать речовини, утворені атомами 22-х хімічних елементів: водню, інертних газів, галогенів, кисню, сірки, селен, телуру, азота, фосфору, миш'яку, вуглецю, кремнію, бору.

Всі інші хімічні елементи й утворені ними прості речовини є металами. Метали в хімічних реакціях здатні тільки віддавати електрони, тобто є відновлювачами, тому в сполуках їхні атоми перебувають завжди тільки в позитивних ступенях окислювання. Неметали в реакціях можуть приймати й віддавати електрони, тобто поводитися і як окислювачі і як відновлювачі, тому ступені окислювання неметалів у сполуках можуть бути як негативними, так і позитивними.

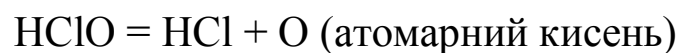
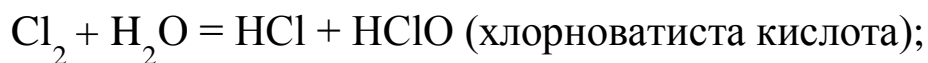
Водень – найпоширеніший хімічний елемент Всесвіту. Водень входить до складу кислот, луг, кислих і лужних солей і найпоширенішої на Землі речовини - води. Він застосовується як відновлювач при одержанні кремнію, металів та інш. У недалекому

майбутньому водень буде використовуватися як пальне замість бензину, гасу, мазуту, газу й вугілля, тому що при його горінні не утворюються шкідливі домішки. На сьогодні на водні працюють нанобатареї з великою електричною ємністю.

Водень у промисловості одержують електролізом води, а в лабораторіях - з кислот при їхній взаємодії з металами.

Кисень - елемент VI групи Періодичної системи елементів, найпоширеніший на Землі хімічний елемент (47 %). Без кисню неможливе життя, з його допомогою спалюють паливо, одержуючи тепло й електроенергію. Кисень міститься в повітрі й у хімічних сполуках - воді, оксидах, гідроксидах, солях, органічних речовинах. Для промислових цілей кисень одержують із повітря, а в лабораторіях - з речовин, які при нагріванні розкладаються з виділенням молекул O_2 .

Атомарний кисень - найсильніший окислювач. Він окисляє органічні барвники й тим самим відбілює матеріали. Виділенням атомарного кисню за реакціями



пояснюється застосування хлору для дезінфекції приміщень і для знезаражування водопровідної води.

2.2 Порядок виконання роботи

1. Дослідження водню.

У пробірку помістити 2...3 гранули цинку й долити соляної кислоти HCl до $1/3$ об'єму пробірки. Водень, що виділяється, збирати протягом 3...4 хвилин у перевернуту догори дном більш широку пробірку. Не перевертаючи пробірку, піднести до неї палаючий сірник. Водень загоряється з легким звуком «па».

2. Дослідження кисню.

У суху пробірку помістити два мікрошпателі хлорату калію KClO_3 («бертолетова сіль»), опустити в неї тліючу скіпку. Пробірку нагріти на спиртівці. Через якийсь час від початку нагрівання тліюча скіпка спалахує.

2.3 Контрольні питання

1. Написати рівняння реакції цинку із соляною кислотою; указати окислювач і відновлювач, скласти електронні схеми окислювання й відновлювання.

2. Пояснити, чому водень, що виділяється, необхідно збирати, тримаючи пробірку отвором долілиць.

3. Чому спалахує тліюча скіпка при нагріванні бертолетової солі?

4. Як використовуються атомарний кисень для знезаражування водопровідної води?

Лабораторна робота № 3

Дослідження складних хімічних речовин

Мета роботи: одержати двоокис вуглецю в апараті Кіппа.

3.1 Короткі теоретичні відомості

Складними називають речовини, що складаються з атомів різних хімічних елементів.

Складні речовини називаються хімічними сполуками. Хімічні сполуки дуже численні й різноманітні за своїм складом й властивостям. Основними класами неорганічних сполук є оксиди, гідроксиди й солі.

Оксидами називаються сполуки хімічних елементів з киснем, у яких ступінь окислювання кисню дорівнює -2. За хімічними властивостями оксиди підрозділяються на солеутворюючі й несолеутворюючі (CO, NO, N₂O і ін.). Солеутворюючі оксиди, у свою чергу, підрозділяються на лужні (Na₂O, CaO, FeO і ін.), кислотні (SO₂, SO₃, SiO₂, CO₂ і т.д.) і амфотерні (ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SnO, SnO₂ і ін.).

Гідроксидами є сполуки солеутворюючих оксидів з водою.

По типу й продуктам електролітичної дисоціації у водяних розчинах і по хімічним властивостям гідроксиди підрозділяються на луги [Ba(OH)₂, NaOH, Fe(OH)₃ і ін.], кислоти (H₂SO₃, H₂SO₄, HNO₃ і ін.) і амфотерні луги [Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃ і ін.].

Солі є продуктами заміщення атомів водню в кислоті на метал або гідроксид-аніонів у лугах на кислотний залишок. Згідно з теорією електролітичної дисоціації, солями називають речовини, при дисоціації яких утворюються катіони металів (а також NH_4^+ -катіон) і аніони кислотних залишків. Солі підрозділяються на нормальні (Na_2SO_4 , K_2S , Na_2SiO_3 і ін.), кислі (NaHCO_3 , KHSO_4 , NaHS і ін.), лужні [ZnOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ і т.д.], подвійні [KNaCO_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ і ін.] і оксосолі (SbOCl , BiONO_3 , TiOCl_2 і ін.).

Існують сполуки, які не належать до основних класів речовин: гідриди, карбіди, нітриди, комплексні сполуки.

Оксид вуглецю (IV) – вуглекислий газ CO_2 міститься в невеликій кількості в атмосфері (0,03 %) і в розчиненому вигляді в деяких мінеральних джерелах. У лабораторіях його одержують розкладанням мармуру або крейди соляною кислотою в апараті Кіппа по рівнянню:



Апарат Кіппа (рис. 3.1) - один з найвідоміших приладів для отримання газів.

Принцип дії апарата Кіппа простий. На дні середнього резервуара є решітка, на якій розташовані шматочки крейди. В апарат наливають соляну кислоту. Коли кран на газовідводній трубці закритий, кислота перебуває у верхній лійці й нижньому резервуарі.

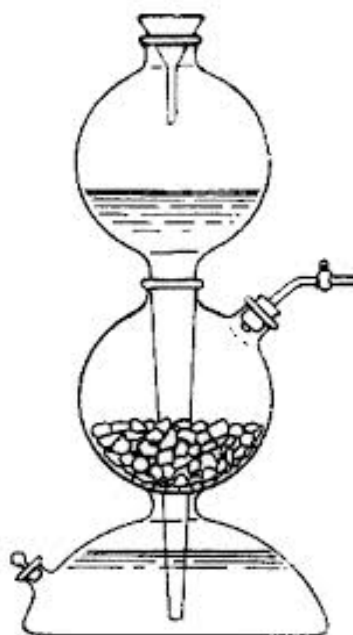


Рисунок 3.1 – Апарат Кіппа для отримання газів в лабораторних умовах

Як тільки відкривають кран, кислота тече з лійки й заповнює нижню частину другого резервуара. В результаті починається реакція із крейдою, виділяється вуглекислий газ.

Коли експеримент закінчений, кран закривають, і водень перестав виходити з апарата Киппа. Тиск газу витісняє кислоту в лійку доти, поки контакт кислоти й крейди не припиниться. Виділення вуглекислого газу зупиняється. Якщо відкрити кран (на газовідводній трубці), кислота знову потрапить із лійки в другий резервуар і потік вуглекислого газу відновиться.

3.2 Порядок виконання роботи

1. Підготовка апарата для дослідів.

Помістити у реактор диск для розміщення твердих реагентів, закрити зливальний отвір пробкою. На шліф лійки нанести ущільнююче змащення або стрічку і з'єднати лійку з горлом реактора.

Через отвір у реакторі, призначений для установки газового крана, за допомогою лійки для порошоків засипати крейду. Якщо реагент просипається в нижню напівкулю основи, треба замінити диск. Установити газовий кран, відкрити його.

Соляну кислоту (густина $1,19 \text{ г/см}^3$) розбавити водою у відношенні 1:1 або 1:2. За допомогою конічної лійки, тимчасово встановленої у верхній отвір кульової лійки, залити розчин кислоти. Кислоту лити доти, поки рівень її в реакторі підніметься вище поверхні твердої речовини на $1 \dots 1,5 \text{ см}$.

Закрити кран. Якщо прилад герметичний, то під тиском газу, що виділяється, рідина швидко витісняється з реактора в лійку. Для видалення з порожнини реактора повітря в суміші з отриманим газом знову відкрити кран, а після входу кислоти в реактор закрити і так повторити $2 \dots 3$ рази.

В отвір кульової лійки встановити водяний затвор.

2. Протягом приблизно 3 хвилини велику пробірку наповнювати вуглекислим газом з апарата Кіппа, потім внести в неї 10 - 15 крапель розчину NaOH. Відразу закрити пробірку змоченим водою великим пальцем і струснути, після чого пробірка вільно повисає на пальці. Вуглекислий газ взаємодіє з лугом, у результаті чого в пробірці утворюється вакуум, і зовнішній тиск міцно притискає її до пальця.

Цю реакцію застосовують у промисловості для видалення CO_2 з газових сумішей.

3. Протягом приблизно 3 хвилин заповнювати вуглекислим газом хімічну склянку ємністю 200 мл. Вуглекислий газ важчий за повітря, тому його можна «переливати», як воду. «Перелити» газ у другу склянку й опустити в нього палаючу скипку. Полум'я гасне, тому що вуглекислий газ не підтримує горіння.

4. Розбирання апарата після завершення дослідів.

Підготувати посудину для зливу кислоти. Зняти водяний затвор з апарата.

Нахилити апарат і відкрити зливальну пробку. Злити кислоту. Для прискорення зливу кислоти відкривають газовий кран на реакторі. Після зливу кислоти зняти газовий кран. Закрити пробку зливального отвору й злити воду для промивання порожнини апарата від кислоти. Повторити операцію промивання.

Завершити розбирання апарата: зняти лійку, видалити ущільнюючий засіб (стрічку або змащення), промити частини апарата з мийним засобом, висушити, зібрати апарат для зберігання, заклавши в конуса з'єднань смужки паперу.

Зібраний для зберігання апарат здають лаборантові.

3.3 Контрольні питання

1. Намалювати схему апарата Кіппа і описати, як він працює.
2. Написати рівняння реакції розкладанням крейди з HCl .
3. Написати рівняння реакції взаємодії CO_2 з NaOH .

4. Чому загасає палаюча скіпка, якщо її опустити в склянку з вуглекислим газом?
5. Чому вуглекислий газ можна «переливати» з одного посуду в інший?
6. Зробити висновок про хімічну природу CO_2 .

Лабораторна робота № 4

Дослідження способів деіонізації води

для використання в мікроелектроніці та нанотехнологіях

Мета роботи: розрахувати жорсткість води та ознайомитися з методами її деіонізації для використання в мікроелектроніці та нанотехнологіях

4.1 Короткі теоретичні відомості

Жорсткість води обумовлена вмістом у ній розчинних солей кальцію, магнію, заліза; нітратів, хлоридів, гідрокарбонатів і ін. Розрізняють жорсткість тимчасову й постійну. Тимчасова жорсткість обумовлена вмістом гідрокарбонатів: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, постійна – хлоридів, нітратів, сульфатів цих металів: CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і ін. Сума постійної й тимчасової жорсткості становить загальну жорсткість:

$$J_{\text{загальна}} = J_{\text{пост.}} + J_{\text{тимчас.}}$$

Жорсткість води оцінюється числом мілімоль еквівалентів іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться в одному літрі води. Одиниця жорсткості - ммоль/л. Для визначення величини одного ммоль іонів кальцію й магнію використовуються співвідношення:

$$M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{Ar(\text{Ca})}{B} = \frac{40.08}{2} = 20,04;$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{Ar(\text{Mg})}{B} = \frac{24.31}{2} = 12,15,$$

де B - стехіометрична валентність кальцію й магнію, що дорівнює 2.

Із цих співвідношень виходить, що один ммоль Ca^{2+} приблизно дорівнює 20 мг іонів Ca^{2+} , а один ммоль Mg^{2+} дорівнює 12 мг іонів Mg^{2+} .

Класифікація води по ступені жорсткості наведена в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Характеристика жорсткості води

| Кількість ммоль/л іонів Mg^{2+} і Ca^{2+} | Характеристика жорсткості води |
|--|-----------------------------------|
| < 4 | м'яка |
| 4 ÷ 8 | помірно-жорстка |
| 8 ÷ 12 | жорстка |
| > 12 | дуже жорстка |

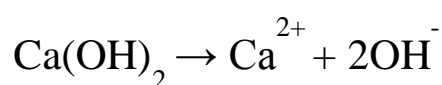
Присутність солей кальцію й магнію в значних кількостях робить воду непридатною для багатьох технічних цілей, тому зниження жорсткості або її усунення є важливим завданням. Жорсткість усувається трьома способами: фізичним, хімічним і фізико-хімічним. Суть цих методів полягає у видаленні з води катіонів металів.

Фізичний спосіб заснований на термічному розкладанні солей:

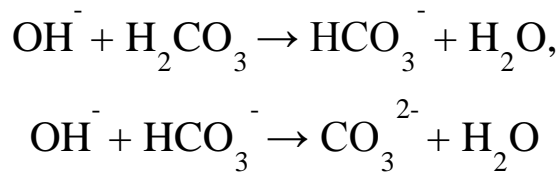


Таким чином, після випадання опадів вміст іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} у воді зменшується. Цей спосіб придатний лише для усунення тимчасової жорсткості води, тому що сульфати, нітрати й хлориди цих металів при нагріванні й кип'ятінні води залишаються в розчині. У промислових масштабах цей метод застосовується в тих випадках, коли вода повинна підігріватися, згідно технології, в інших апаратах.

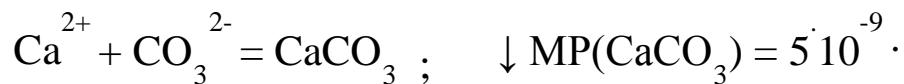
Хімічний спосіб заснований на видаленні з води іонів кальцію, магнію, заліза за рахунок переводу їх у важко розчинні сполуки: карбонати, гідроксиди, тетраборати й ін. Для цього до жорсткої води додають реагенти - осаджувателі. Звичайно додають гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У результаті електролітичної дисоціації вапна



зростає РН розчину (води), що призводить до зсуву вуглекислотної рівноваги:



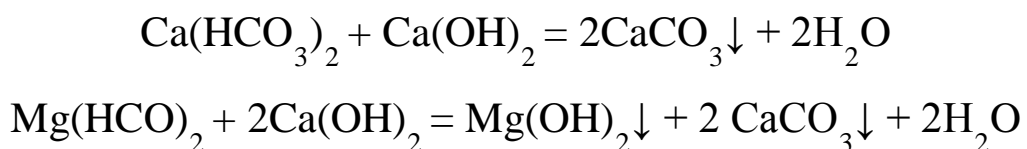
убік утворення карбонат-іонів. У результаті цього досягається межа розчинності (MP) карбонату кальцію, й він випадає в осад:



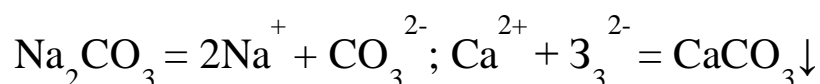
Крім того, при збільшенні концентрації OH^- досягається межа розчинності гідроксида магнію й він також випадає в осад:



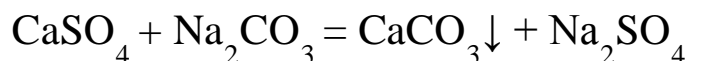
Реакції, що протікають при введенні вапна, можна записати в молекулярній формі рівняннями:



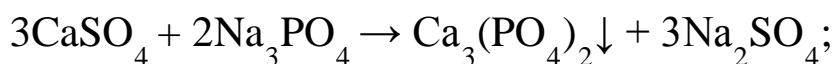
Метод вапнування непридатний для зниження постійної жорсткості. Для цих цілей необхідно вводити добре розчинну сіль, що містить карбонат-іони. Звичайно для усунення постійної жорсткості у воду додають соду Na_2CO_3 , що при дисоціації дає іони CO_3^{2-} , що зв'язують катіони кальцію (магнію):



У молекулярній формі це можна записати рівнянням



Порівняння значень межі розчинності сульфату кальцію ($6 \cdot 10^{-6}$) і карбонату кальцію ($5 \cdot 10^{-9}$) показує, що зв'язування іонів кальцію у вигляді CaCO_3 є більш міцним. З огляду на те, що ортофосфати ще менш розчинні, ніж карбонати, більш повного усунення жорсткості можна досягти за допомогою реагенту – осаджувача Na_3PO_4 :

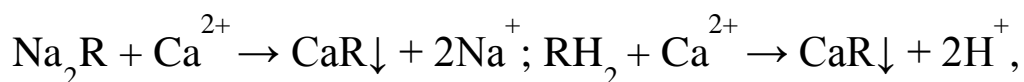


$$\text{MP}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-29}$$

Цей процес використовують для «допом'ягчення» води після усунення жорсткості за допомогою вапна або соди.

Хімічні методи пом'якшення води громіздкі, пов'язані зі значною витратою реагентів, тому в останні роки широке поширення набув метод іонного обміну.

Фізико-хімічний спосіб пом'якшення води заснований на використанні іонообмінних смол, у яких іони натрію або водню закріплені на твердій полімерній матриці, здатні замінюватися на катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , що містяться у воді:



де R^{2-} – радикал полімерного ланцюга.

Через стовпчик, заповнений гранулами катіоніту, зверху подають тверду воду, що, проходячи шар катіоніту, обмінює катіони, у результаті чого знижується як тимчасова, так і постійна жорсткість.

При готуванні різних водяних розчинів для хімічної обробки кремнію й інших напівпровідників та в нанотехнологіях використовується дуже добре очищена вода. Вона не повинна містити іонів домішок.

Таку воду одержують теж методом деіонізації. Деіонізацію здійснюють пропусканням водопровідної води через циліндри, заповнені іонно-обмінними смолами. Використовують смоли двох типів: катіонітні, які містять іони H^+ , і аніонітні, які містять іони OH^- . При взаємодії води з катіонітною смолою відбувається обмін - іони металів переходять на молекулу смоли, а іон, що звільнився, H^+ , переходить у воду. Негативні іони кислотних залишків з води осаджуються на молекулах аніоніту, а іон, що звільнився, OH^- переходить у воду. Іони H^+ і OH^- , що перейшли у воду, поєднуються в молекулу води H_2O .

Деіонізована вода має питомий електричний опір 10...20 МОм·см, її чистота — 99,99999 %.

Сучасні установки де іонізації води значно перевершують традиційні дистилятори по якості води, експлуатаційним витратам, в тому числі по споживанню електроенергії.

4.2 Порядок виконання роботи

Оцінити жорсткість води й категорію її жорсткості за даними, отриманими від викладача.

Жорсткість води й категорію жорсткості, згідно з табл. 4.І, можна оцінити, якщо відомі значення хоча б одного з експериментальних даних: 1) маса солей, що містяться у воді; 2) об'єм реактиву, витраченого на аналіз води; 3) кількість або маса реагенту, необхідного для усунення жорсткості.

Розглянемо на прикладі розрахунок жорсткості води з використанням цих даних.

Приклад. Обчислити тимчасову жорсткість, якщо в одному літрі води міститься 60,12 мг іонів Ca^{2+} і 28,37 мг іонів Mg^{2+} .

Рішення. Число ммоль еквівалентів іонів кальцію обчислюємо із співвідношення:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ммоль } \text{Ca}^{2+} & \text{ — } 20,04 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \\ x & \text{ — } 60,12 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \\ \tilde{\sigma} & = \frac{60,12}{20,04} = 3 \text{ ммоль.} \end{aligned}$$

Кількість ммоль еквівалентів Mg^{2+} визначаємо аналогічно:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ммоль } \text{Mg}^{2+} & \text{ — } 12,15 \text{ мг } \text{Mg}^{2+} \\ x & \text{ — } 28,37 \text{ мг } \text{Mg} \\ \tilde{\sigma} & = \frac{28,37}{12,15} = 2,5 \text{ ммоль} \end{aligned}$$

Загальна кількість ммоль еквівалентів іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на один літр води становить:

$$Ж = 3 + 2,5 = 5,5 \text{ ммоль/л,}$$

отже, вода помірковано жорстка.

4.3 Контрольні питання

1. Що розуміють під жорсткістю води?
2. Чим обумовлена тимчасова жорсткість води? Як її можна усунути ?
3. Чим обумовлена постійна жорсткість води? Як її можна усунути ?
4. Чим оцінюється жорсткість води?
5. На чому заснований фізичний спосіб пом'якшення води?
6. На чому заснований хімічний спосіб пом'якшення води?
7. На чому заснований фізико-хімічний спосіб пом'якшення води?
8. Якою має бути чистота води, щоб її можна було використовувати в мікроелектроніці та нанотехнологіях?

Лабораторна робота №5

Дослідження властивостей луг та їх використання в кремнієвих технологіях

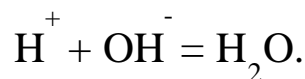
Мета роботи – ознайомитися з властивостями луг та освоїти методику їх використання для хімічного травлення кремнію.

5.1 Короткі теоретичні відомості

До луг відносять складні речовини - гідроксиди, при дисоціації яких у водяних розчинах відщеплюється тільки один вид аніонів — гідроксид-іони OH^- [$\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і ін.].

Гідроксиди-луги підрозділяються на розчинні й нерозчинні. Розчинні луги – це гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Найпоширеніша серед лугів речовина - гідроксид натрію NaOH («їдкий натр»). По масштабах виробництва й застосування він займає серед неорганічних речовин третє місце після сірчаної кислоти й соди. У промисловості його одержують електролізом розчину хлориду натрію.

У результаті реакцій лугів з кислотами середовище розчину стає нейтральним. Незалежно від складу реагуючих лугів і кислот, всі реакції нейтралізації виражаються тим самим іонним рівнянням:



Реакції нейтралізації фіксуються по зміні фарбування індикаторів.

Основним напівпровідниковим матеріалом мікроелектроніки є кремній.

Кремній - елемент IV групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Його атомний номер 14, а атомна маса 28 атомних одиниць. Температура плавлення 1420 °С, густина 2,33 г/см³ у твердому стані й 2,53 г/см³ – у розплавленому. Кремній не розчинний у воді, стійкий до кислот, але легко розчиняється в гарячих лугах, наприклад, у КОН.

Кремній поширений елемент на Землі, вміст його в земній корі становить 29,5%. У природі кремній зустрічається тільки в сполуках у вигляді двоокису й у солях кремнієвих кислот.

У сполуках кремній схильний проявляти ступінь окислювання +4 або -4. Тому у всіх сполуках, крім оксиду кремнію (II) SiO, кремній чотирихвалентний.

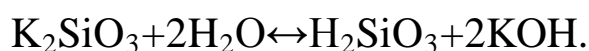
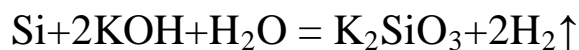
Хімічно кремній малоактивний. При кімнатній температурі реагує тільки з газоподібним фтором. При нагріванні до температури 400...500 °С кремній реагує з киснем з утворенням діоксида SiO₂.

З воднем кремній безпосередньо не реагує, сполуки кремнію з воднем - силани з загальною формулою Si_nH_{2n+2} одержують непрямим шляхом.

В кремнієвих технологіях водяні розчини лугів - (10...20%) NaOH або його аналога КОН («їдкий калі») використовують для травлення кремнію.

Хімічне травлення – це процес взаємодії хімічних реагентів з поверхнею оброблюваного матеріалу. Хімічне травлення видаляє тонкий поверхневий шар кристалічного кремнію за допомогою хімічних реакцій.

Травлення кремнію в лужних розчинах починається при температурі розчину більше 60 °С. Звичайне травлення кремнію в лужних сполуках проводять при температурі 90...100 °С. Реакція йде в 2 стадії:



Обробка в лужних травниках не дає дзеркальної поверхні кремнію. Тому даний вид травників використовують у тих випадках, коли потрібно витравити на поверхні підкладки лунку певної форми.

Швидкість травлення підвищується на ділянках, де кристалічна решітка деформована або містить підвищену концентрацію домішок. Такими ділянками є границі кристалічних зерен в полікристалічному матеріалі. Тому лужне травлення використовують для виявлення міжзеренних границь в полікристалічному кремнії (рис. 5.1).

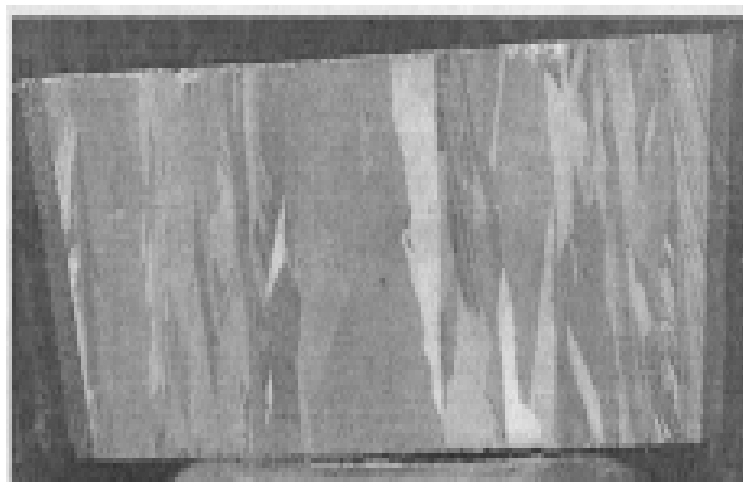


Рисунок 5.1 – Кристалічні зерна в полікристалічному кремнії, виявлені за допомогою лужного травлення

5.2 Порядок виконання роботи

1. Отримати від викладача зразок кремнію і покласти його в посудину для травлення.
2. В витяжній шафі залити зразок кремнію в посудині 10%-ним розчином КОН і поставити на електричну плитку.
3. Вмикнути нагрів плитки, нагріти розчин до температури 60...70 °С, вимкнути плитку і витримувати розчин на плитці протягом 20 хв.
4. Зняти посудину з плитки, обережно злити розчин і рясно промити зразок водою.
5. Просушити зразок фільтровальним папером, візуально проконтролювати результат травлення.

5.3 Контрольні питання

1. Що розуміють під лугами?
2. Написати рівняння реакції нейтралізації луги з кислотою.
3. Написати рівняння реакції взаємодії кремнію з КОН.
4. Що розуміють під хімічним травленням?
5. Хімічні властивості та хімічна активність кремнію.
6. Яку валентність проявляє кремній у сполуках?
7. Для чого в технології мікроелектроніки використовують лужне травлення?

Лабораторна робота №6
Дослідження властивостей кислот та їх використання
в кремнієвих технологіях

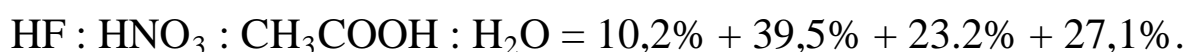
Мета роботи – ознайомитися з властивостями кислот та освоїти методику їх використання для хімічного травлення кремнію.

6.1 Короткі теоретичні відомості

До кислот відносять складні речовини - гідроксиди, здатні віддавати катіон водню H^+ . При дисоціації кислот у водяних розчинах утворюється надлишок іонів гідроксонія H_3O^+ . Присутність цих іонів спричиняє кислий смак розчинів кислот та здатність міняти колір хімічних індикаторів, а при високих концентраціях – агресивну дію кислот.

Рухливі атоми водню кислот здатні заміщатися на атоми металів з утворенням солей, які містять катіони металів і аніони кислотного залишку.

В кремнієвих технологіях використовуються кислоти використовують у складі поліруючого травника – азотну кислоту HNO_3 разом із плавиковою HF і оцтовою кислотою CH_3COOH :



Азотна кислота HNO_3 . Чиста азотна кислота - безбарвна рідина з їдким запахом. Її густина $1,52 \text{ г/см}^3$, вона кипить при 84°C , а при -41°C - твердіє.

Звичайно застосовувана на практиці **концентрована** азотна кислота містить 65...70 % HNO_3 (максимальна густина $1,4 \text{ г/см}^3$); з водою кислота змішується в будь-яких співвідношеннях. Існує азотна кислота, що також димить, з концентрацією 99 - 99%.

Азотна кислота високої концентрації виділяє на повітрі гази, які в закритій пляшці видні як коричневі пари. Ці гази дуже отрутні, так що потрібно остерігатися їхнього вдихання. Зберігають її в прохолодному й темному місці.

Розведену кислоту готують, виливаючи концентровану кислоту у воду. Розведену азотну кислоту зберігають і перевозять у тарі із хромистої сталі, а концентровану - в алюмінієвій тарі. Невеликі кількості зберігають у скляних пляшках. Азотна кислота сильно роз'їдає гуму. Тому пляшки повинні бути із притертими скляними або поліетиленовими пробками.

Азотна кислота окислює багато органічних речовин, руйнує папір і тканини. Концентрована азотна кислота викликає сильні опіки при тривалому контакті й пожовтіння шкіри на кілька днів при короткому контакті. Щоб запобігти опіку, необхідно працювати з концентрованою азотною кислотою в гумових рукавичках. У той же час робота з азотною кислотою менш небезпечна, чим, наприклад, із сірчаною, бо вона швидко випаровується й не залишається в несподіваних місцях. Бризи

азотної кислоти треба змивати великою кількістю води, а ще краще змочувати розчином соди.

Азотна кислота – одна із самих агресивних, вона діє на більшість металів (за винятком золота, платини, тантала і деяких інших).

Плавикова (фтороводнева) кислота – це водний розчин фтороводня HF. Промисловістю випускається у вигляді 40 % (частіше), а також 50 % і 72 %-розчинів. Властивості плавикової кислоти багато в чому відрізняються від властивостей інших кислот.

Унікальна особливістю плавикової кислоти - здатність розчиняти скло. Тому плавикову кислоту зберігають не в скляному посуді, а в посудинах із пластику. Концентрована плавикова кислота (більше 60% HF) може зберігатися й транспортуватися в сталевих ємностях. Для зберігання плавикової кислоти й роботи з нею в лабораторних умовах найбільш зручні посудини з деяких пластмас.

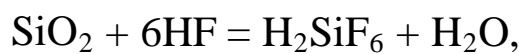
Плавикова кислота сильно отруйна. Їй привласнений перший клас небезпеки для навколишнього середовища. Можливі гострі й хронічні отруєння зі зміною крові й кровотворних органів, органів травного тракту, набряк легенів. Збільшує крихкість кісток, що сприяє їхнім переломам. Руйнує зубну емаль. Діє подразнююче на слизуваті оболонки очей.

При влученні на шкіру в перший момент не викликає сильного болю, легко й непомітно всмоктується, але через короткий час викликає набряк, біль, хімічний опік і загальноотруйну дію. Симптоми від впливу слабо концентрованих розчинів можуть з'явитися через добу й навіть пізніше після влучення їх на шкіру.

Специфічні антидоти практично відсутні, тому при поглинанні шкірою смертельної дози фтороводню людина може жити кілька днів без надії на порятунок.

Гранично припустима концентрація (ГПК) плавикової кислоти в повітрі робочої зони 0,5 мг/м³ (у перерахуванні на фтор).

При хімічній обробці кремнію застосовується для видалення шару окисла з його поверхні:



а також у складі поліруючого травника разом з азотною кислотою HNO_3 і оцтовою кислотою CH_3COOH та у складі селективного травника для виявлення структурних дефектів у монокристалах кремнію.

Оцтова кислота - органічна речовина з формулою CH_3COOH . Інша назва - етанова кислота.

Оцтова кислота - безбарвна рідина з характерним різким запахом і кислим смаком. Гігроскопічна, тобто усмоктує в себе водяні пари з повітря. Необмежено розчинна у воді. Змішується з багатьма розчинниками. В оцтовій кислоті добре розчинні органічні сполуки й гази, наприклад, фтороводень HF .

Властивості оцтової кислоти змінюються залежно від вмісту в ній води. Оцет є продуктом бродіння вина і відомий людині з незапам'ятних часів.

Пари оцтової кислоти подразнюють слизуваті оболонки верхніх дихальних шляхів. Поріг сприйняття запаху оцтової кислоти в

повітрі - приблизно 0,4 мг/л. Гранично припустима концентрація (ГПК) в атмосферному повітрі становить 0,06 мг/м³, у повітрі робочих приміщень — 5 мг/м³. Смертельна доза становить приблизно 20 мл.

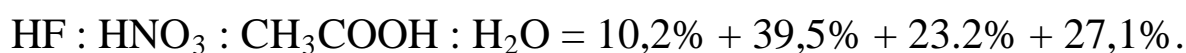
Дія оцтової кислоти на біологічні тканини залежить від ступеня її розведення водою. Небезпечними вважаються розчини, у яких концентрація кислоти перевищує 30 %. Концентрована оцтова кислота здатна викликати хімічні опіки.

При хімічній обробці кремнію застосовується в складі поліруючого травника разом із плавиковою кислотою HF і азотною кислотою HNO₃.

6.2 Порядок виконання роботи

Через високу небезпечність складових сполук поліруючого травника та самої процедури травлення в даній лабораторній роботі досліджуються вже протравлені зразки кремнію.

Отримати від викладача зразки пластин кремнію після механічної обробки (різання та шліфування) та після хімічного полірування в травнику складу



Порівняти якість поверхні пластин.

6.3 Контрольні питання

1. Що розуміють під кислотами?
2. Які іони утворюються при дисоціації кислот у водяних розчинах?
3. Написати рівняння реакції взаємодії двоокису кремнію з плавиковою кислотою.
4. Які засоби безпеки потрібно застосовувати при роботі з кислотами?
5. Які ураження заподіює попадання азотної, плавикової кислот на шкіру людини?
6. Для чого в технології мікроелектроніки використовують поліруюче травлення?

Лабораторна робота №7

Селективне хімічне травлення монокристалів кремнію

Мета роботи – освоїти методику селективного (вибіркового) хімічного травлення монокристалів кремнію, вирощених для виготовлення мікросхем та наноструктур, що використовується для контролю структурних дефектів.

7.1 Короткі теоретичні відомості

Параметри напівпровідникових приладів та мікросхем суттєво залежать не тільки від чистоти використовуваних монокристалів, а й від ступеню дефектності їх кристалічної структури. Тому всі

монокристали після вирощування проходять обов'язковий контроль їх якості. Для контролю структурних дефектів в монокристалах кремнію в умовах виробництва використовуються метод вибіркового хімічного травлення в поєднанні з оптичною мікроскопією. Завдяки доступності, простоті одержання та швидкій обробці результатів ці методи широко використовуються для контролю структурних та технологічних дефектів монокристалів і пластин напівпровідників на різних технологічних етапах виготовлення мікросхем та підкладок для наноструктур.

Вирощений монокристал розрізають в тому місці, де хочуть виявити структуру, та ретельно вирівнюють механічною обробкою: шліфуванням та поліруванням виготовляють пласку поверхню розрізу. Підготовлену в такий спосіб поверхню називають ш л і ф о м . Далі шліф травлять. При контролі на виробництві монокристалічного кремнію використовуються селективний травник складу:



Хромовий ангідрид (інші назви - оксид хрому валентності VI, трьохокис хрому) CrO_3 - це темно-червоні з фіолетовим відтінком кристали у вигляді пластин або голок. Добре розчинний у воді. Гігроскопичний, тобто поглинає водяну пару. У відкритому посуді або на повітрі розпливається.

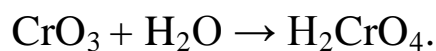
Плавиться при $196\text{ }^\circ\text{C}$, при атмосферному тиску розкладається нижче температури кипіння. Густина $2,8\text{ г/см}^3$. Розчинність у

воді при температурі 15 °С 166 г на 100 г води, а при температурі 100 °С -199 г на 100 г. При нагріванні вище 250 °С розкладається.

Хромовий ангідрид дуже отруйний. При влученні на шкіру він викликає найсильніші роздратування, екземи і дерматити. Може спровокувати розвиток рака шкіри. Досить небезпечне вдихання пари хромового ангідриду. Робота з ним вимагає застосування спецодягу й засобів індивідуального захисту.

Хромовий ангідрид хімічно дуже активна речовина. Зберігати потрібно з обережністю, тому що при контакті з ним ацетон і багато інших органічних речовин вибухають або самозаймаються. Для зберігання його застосовується скляний або пластиковий герметичний посуд, а також виключення контакту з органічними речовинами.

При хімічній обробці кремнію застосовується в складі селективних травників для виявлення структурних дефектів у монокристалах кремнію. При цьому спочатку розчиняють 250 г CrO_3 в 1 л води. У результаті утворюється хромова кислота:

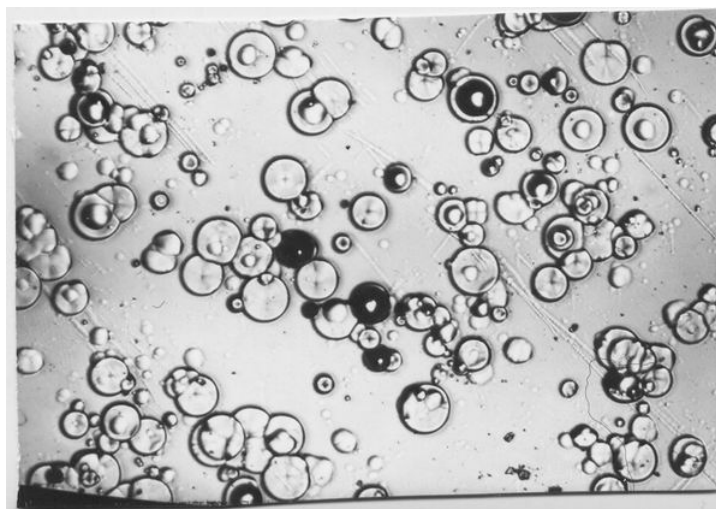


Поверхня монокристала з досконалою структурою після травлення виглядає цілком однорідною. Якщо монокристал містить структурні дефекти, то в точках їх виходу на поверхню швидкість травління значно вища, ніж досконалої кристалічної решітки. Тому на поверхні пластини утворюються фігури травлення – ямки (рис. 7.1), канавки, горбики.

В умовах виробництва густину різних структурних дефектів в монокристалічному кремнії контролюють за кількістю ямок травлення.



а



б

а – лінійні дефекти – дислокації; б - мікродефекти

Рисунок 7.1 – Ямки травлення на структурних дефектах на поверхні монокристалічної пластини кремнію

7.2 Порядок виконання роботи

Через високу небезпечність складових сполук поліруючого травника та самої процедури травлення в даній лабораторній роботі досліджуються вже протравлені зразки кремнію.

Отримати від викладача зразки пластин кремнію після селективного травлення.

За допомогою оптичного мікроскопа дослідити форму ямок травлення на структурних дефектах.

7.3 Контрольні питання

1. Написати рівняння реакції взаємодії хромового ангідриду CrO_3 з водою.

2. Для чого в технології мікроелектроніки використовують селективне травлення?

3. Чому при селективному травленні на поверхні пластини кремнію утворюються фігури травлення?

4. Які заходи безпеки необхідно виконувати при роботі з хромовим ангідридом та при його зберіганні?

Список літератури

1. Глинка, Л.Н. Общая химия. 30-е изд., испр. - М.: 2003. - 728 с.
2. Дорофеев, А.И. Практикум по неорганической химии / А.И. Дорофеев, М.И. Федотова.. - Л: Химия, 1990, - 240 с.
3. Зайцев, О.С.. Исследовательский практикум по общей химии. - М: Изд-во Московского университета, 1994, - 480 с.
4. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. - М: Высшая школа, 1988, - 303 с.
5. Васильева, З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Таперова. - Л: Химия, 1986, - 287 с.
6. Практикум по общей и неорганической химии / Под ред. Н.Н. Павлова, С.В. Петрова. - М: Высшая школа, 1986, - 298 с.
7. Червоний, І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва: монографія / [І. Ф. Червоний, В. З. Куцова и др.]; під. заг. ред. І. Ф. Червоного. – Вид. 2-е, допр. і перер. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с.