

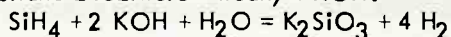
## Oznaczanie zanieczyszczeń w mieszaninach azotu z silanem

Mieszaniny azotu z silanem /o zawartości silanu kilku procent/ są szeroko stosowane przy wytwarzaniu układów scalonych, nowoczesnych struktur MOS i elementów dyskretnych. Wykorzystuje się je do otrzymywania izolujących, maskujących i posywiających warstw  $\text{SiO}_2$  w procesach niskotemperaturowych /ok.  $400^\circ\text{C}$ /. Mieszaniny azotu z silanem stosuje się również do nanoszenia cienkich warstw azotku krzemu. Parametry przyrządów półprzewodnikowych zależą między innymi od czystości stosowanych do ich wytwarzania mieszanin azotu z silanem. Dlatego mieszaninom tym stawia się wysokie wymagania: zanieczyszczenia  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  nie mogą przekraczać stężeń 1 vpm.

W artykule opisano metody analizy mieszanin azotu z silanem. Tlen oznaczano za pomocą galwanicznego analizatora Hersha, po uprzednim oddzieleniu  $\text{SiH}_4$ , parę wodną – metodą punktu rosy [3]. Wykorzystując własne doświadczenia [2] i informacje literaturowe [1] metan i tlenek węgla oznaczano kumulacyjną metodą chromatograficzną stosując sita molekularne 5A i węgiel aktywny jako wypełnienie kolumn kumulacyjnych.

Sita molekularne 5A i węgiel aktywny silnie adsorbują  $\text{SiH}_4$ . Aby zapobiec częstej regeneracji wypełnień kolumn kumulacyjnych /silan desorbuje się w temperaturach powyżej  $553\text{ K}$ /, usuwano silan z mieszaniny przed oznaczaniem  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$ .

Spośród kilku możliwych sposobów oddzielania silanu najskuteczniejszym w praktyce okazał się sposób oparty na reakcji silanu z roztworem wodnym KOH.



W opisanej w części doświadczalnej aparaturze /rys. 1/ uzyskiwano całkowite pochłonięcie  $\text{SiH}_4$  bez strat pozostałych składników mieszaniny. Metody adsorpcji silanu na niektórych sorbentach /sita molekularne i węgiel aktywny/ [4] i chemisorpcji na sorbentach nasyconych solami metali ciężkich /Ag i Hg/ [5] prowadziły do strat tlenu, prawdopodobnie na skutek reakcji  $\text{O}_2$  z zoadsorbowanym silanem. Podobną reakcję obserwowano podczas termicznego rozkładu silanu w temperaturze powyżej  $400^\circ\text{C}$ .

Metoda hydrolizy  $\text{SiH}_4$  okazała się również przydatna do usuwania silanu przed oznaczeniem tlenu. Zastosowano ją również do chromatograficznego oznaczania  $\text{SiH}_4$  – podstawą oznaczenia był wodór powstający w reakcji hydrolizy.

Dwutlenek węgla oznaczano chromatograficznie w sposób opisany w pracy [2]. Zastosowany w tym przypadku sorbent – dezaktywowany żel krzemionkowy nie pochłaniał  $\text{SiH}_4$  w warunkach kumulacji.

W badaniach stosowano mieszaninę azotu z silanem o zawartości silanu około 5%, f-my L'AIR LIQUIDE. Wodór stosowany jako gaz nośny oczyszczano za pomocą dyfuzyjnego oczyszczalnika.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura, materiały i odczynniki

Chromatograf f-my PYE UNICAM, model 44, seria 104, detektor - katarometr.  
Kolumna absorpcyjna do usuwania silanu o wymiarach: długość 70 cm, średnica 3,6 cm z pierścieniami Rashiga 4x4x0,5 mm.  
Kolumny chromatograficzne stalowe o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm.  
Kolumny kumulacyjne miedziane o długości 50 cm i średnicy wewnętrznej 4 mm.  
Dyfuzyjny oczyszczalnik wodoru f-my Radyne.  
Galwaniczny analizator tlenu f-my Engelhard typ MK-2.  
Przyrząd do oznaczania punktu rosy.  
Dozownik szklany o pojemności 500 cm<sup>3</sup>.  
Wodór techniczny.  
Argon N55.  
Hel N55.  
Tlenek węgla techniczny.  
Metan techniczny.  
Dwutlenek węgla spożywczy.  
Żel krzemionkowy o granulacji 60 - 80 mesh f-my PYE  
Sita molekularne 5A " " " " "  
Sita molekularne 5A " 80-100 " " "  
Węgiel aktywny f-my PYE  
Porapak Q o granulacji 150-200 mesh f-my Waters Associates INC USA  
Wodorotlenek potasu - 2 N roztwór wodny  
Alkohol izobutylovowy pierwszorządowy.

### Usuwanie silanu z mieszaniny azotu z silanem

Silan z mieszaniny usuwano w kolumnie absorpcyjnej wmontowanej w układ przedstawiony na rys. 1. Przewody gazowe i cieczowe wykonano z rurek ze stali nierdzewnej.



Rys. 1. K - kolumna absorpcyjna; P - pompka perystaltyczna; Z - zbiornik z ługiem

Układ do usuwania silanu uruchamiano w następujący sposób:

- po wleaniu do zbiornika 3 l roztworu KOH, włączano dopływ argonu N55 przedmuchującego zbiornik podczas pracy układu /prędkość przepływu około 10 l/h/,
- w ciągu około 30 min przepuszczano przez kolumnę argon N55 /prędkość przepływu - kilkadziesiąt litrów na godzinę/,
- włączano pompkę wprowadzającą roztwór KOH do kolumny i za pomocą regulatora odpływu ustawiano odciek cieczy tak, aby wysokość zalania wynosiła 5-10 cm,

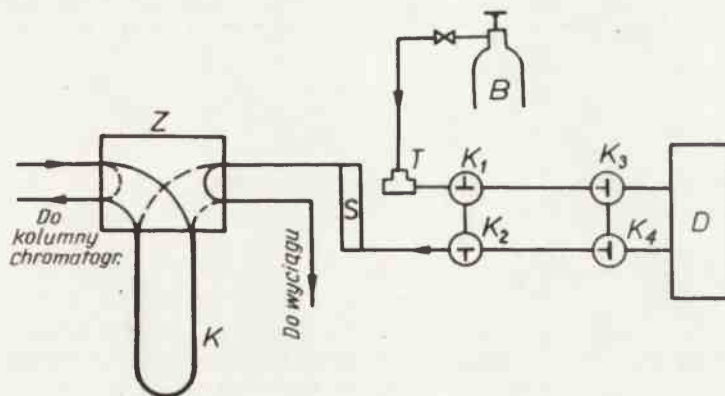
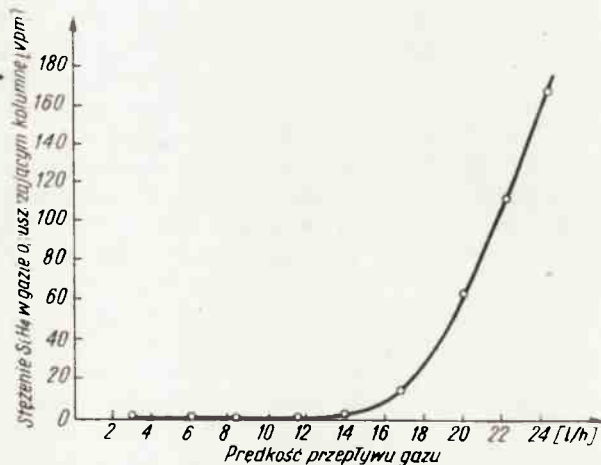
- po upływie 15 minut, zmniejszono przepływ argonu przez kolumnę do 8 l/h, utrzymując wysokość zalania na tym samym co poprzednio poziomie,
  - zamykano dopływ argonu, otwierano dopływ mieszaniny azotu z silanem.
- Skuteczność usuwania silanu sprawdzano za pomocą chromatografu. Sprawność stosowanej kolumny zilustrowano na wykresie - rys. 2.

Rys. 2. Skuteczność pochłaniania  $\text{SiH}_4$  w kolumnie absorpcyjnej.

### Oznaczanie metanu i tlenku węgla

Stosowano kolumnę kumulacyjną wypełnioną węglem aktywnym podczas oznaczenia metanu, sitami molekularnymi 5A o granulacji 60-80 mesh podczas oznaczenia tlenku węgla. Schemat układu kumulacyjnego pokazano na rys. 3.

Kolumnę kumulacyjną przyłączono do zaworu dozującego chromatografu w miejscu pętli dozowniczej, dzięki czemu można było ją włączać bądź w układ chromatograficzny, bądź w układ kumulacyjny. Układ kumulacyjny /dozownik D napełniony badanym gazem - zamknięty, krany  $K_1$  i  $K_2$  w pozycji pokazanej na rysunku, kolumna K w układzie chromatograficznym/ przepłukiwano helem przez około 1 godz przy prędkości przepływu gazu 4 l/h.



Rys. 3. Schemat układu kumulacyjnego.  $K_1$ ,  $K_2$  - krany trójdrożne, T - metalowy trójnik z końcówką przystosowaną do wprowadzania próbek gazu ze strzykawki, D - szklany dozownik o poj.  $500 \text{ cm}^3$  z dwoma kranami trójdrożnymi  $K_3$  i  $K_4$  oraz z końcówkami do połączeń na szlif, S - kolumna z żelazem krzemionkowym, K - kolumna kumulacyjna, Z - zawór dozujący chromatografu, B - butla z helem N55.

Po oziębieniu kolumny kumulacyjnej /do temp. 193 K w przypadku oznaczania metanu i 273 K w przypadku oznaczania tlenku węgla/, włączano ją w układ kumulacyjny. Po kilku minutach otwierano dozownik D. Po przepuszczeniu 4 l helu, włączano kolumnę kumulacyjną w układ chromatograficzny i szybko podwyższano jej temperaturę: do 363 K dla metanu i 493 K dla tlenku węgla.

Warunki analizy chromatograficznej:

Temperatura kolumn 323 K

Temperatura detektora 343 K

Prąd mostka 240 mA

Gaz nośny wodór, prędkość przepływu 45 cm<sup>3</sup>/min.

Po pojawieniu się pików azotu, włączano grzanie kolumn chromatograficznych do 423 K - oznaczanie metanu i 433 K - oznaczanie tlenku węgla. Szybkość wzrostu temperatury 48 K/min. Określono doświadczalnie zależność wysokości pików od objętości metanu i tlenku węgla, wstrzykując próbki tych gazów za pomocą strzykawek Hamiltona o pojemności 0,001 i 0,01 cm<sup>3</sup> przed kolumną kumulacyjną /cechowanie w warunkach kumulacji/. Stwierdzono, że w badanym zakresie objętości, wysokości pików są wprost proporcjonalne do objętości. Ponadto okazało się, że cechowanie można przeprowadzać bezpośrednio tzn. próbki oznaczanych gazów wstrzykiwać do kolumny chromatograficznej, gdyż wysokości pików w obu przypadkach są takie same. Ponieważ stwierdzono doświadczalnie, że w próbkach azotu metan nie kumuluje się w sitach molekularnych a tlenek węgla na węglu aktywnym, dlatego jednoczesne oznaczanie tych zanieczyszczeń jest niemożliwe. Stwierdzono również, że w przypadku stosowania argonu jako gazu nośnego w układzie kumulacyjnym, metan można kumulować z próbek gazu badanego mniejszych od 100 cm<sup>3</sup>. Z próbek większych metan adsorbuje się częściowo. W układzie kumulacyjnym hel można zastąpić wodorem. Podczas kumulacji tlenku węgla można stosować argon. Gdy gaz badany zawiera więcej niż 3·10<sup>-3</sup>% obj. metanu lub tlenku węgla, stosowanie metody kumulacyjnej nie jest potrzebne. Próbki gazu wprowadza się wtedy za pomocą pętli dozowniczej. Podczas oznaczania metanu i tlenku węgla w mieszaninie azotu z silanem należy wprowadzać poprawkę na objętość próbki gazu badanego, gdyż gaz po usunięciu silanu zawiera wodór wytworzony w czasie reakcji silanu z roztworem wodorotlenku potasowego.

Ponieważ z jednego mola silanu powstają cztery mole wodoru, zatem zanieczyszczenia ulegają rozcieńczeniu.

Skorygowaną objętość badanego gazu można obliczyć ze wzoru:

$$V_p = \frac{V_d}{1 + 0,03 Z}$$

gdzie:  $V_d$  - objętość pobranej do analizy próbki /cm<sup>3</sup>/  
 $Z$  - zawartość silanu w mieszaninie % obj./

#### Oznaczanie dwutlenku węgla

Jako wypełnienie kolumn chromatograficznych stosowano poropak Q. Kolumnę kumulacyjną napełniono żelem krzemionkowym o granulacji 60-80 mesh zdezaktywowanym alkoholem izobutylovym. Przygotowanie kolumny kumulacyjnej opisano w pracy dotyczącej oznaczania zanieczyszczeń w mieszaninach wodoru i argonu z fosforowodorem [2].

Kumulację dwutlenku węgla przeprowadzano w temperaturze 193 K, w takim samym układzie jak kumulację metanu i tlenku węgla. Desorbowano CO<sub>2</sub> do strumienia wodoru przekładając kolumnę kumulacyjną do wody o temperaturze 333 K. Stwierdzono doświadczalnie, że silan w temperaturze 193 K kumuluje się tylko w niewielkich ilościach i że czas retencji silanu w przypadku zastosowanej kolumny chromatograficznej wynosi około 4 min, a czas retencji dwutlenku węgla - 2 min 45 s. Zatem można kumulować CO<sub>2</sub> bez usuwania silanu z mieszaniny.

Podobnie jak podczas oznaczania metanu i tlenku węgla wprowadzano próbki badanego gazu o objętości 500 cm<sup>3</sup>. Gazem nośnym w układzie kumulacyjnym był hel N55 /można także stosować wodór/.

Gdy zawartość  $\text{CO}_2$  w mieszaninie jest większa od  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$  obj. można oznaczać dwutlenek węgla metodą bezpośrednią wprowadzając badany gaz z pętli dozowniczych. Stwierdzono, że w zakresie objętości  $0,001 - 0,01 \text{ cm}^3$  wysokości pików są wprost proporcjonalne do objętości  $\text{CO}_2$ . Jednakże konieczne jest wykonanie cechowania w warunkach kumulacji, gdyż piki otrzymane wtedy są szersze i niższe od pików otrzymanych podczas wstrzykiwania próbek  $\text{CO}_2$  do kolumny chromatograficznej. Przebiegi krzywych cechowania  $\text{CO}_2$  dla obu metod można znaleźć w pracy [2]. Temperatura kolumn i detektora, prąd mostka i prędkość przepływu gazu nośnego były takie same jak w przypadku oznaczania metanu i tlenu węgla.

#### Oznaczanie silanu

Jak wspomniano we wstępie, do oznaczania silanu wykorzystano proces hydrolizy, oznaczając chromatograficznie wodór, wytwarzający się podczas tej reakcji. W przypadku oznaczania wodoru konieczne było sporządzenie krzywej zależności pola pików od objętości wodoru, gdyż wysokości pików w dużym stopniu zależą od objętości próbek gazu. W zakresie objętości  $0,001-0,01 \text{ cm}^3$  pola pików są wprost proporcjonalne do objętości wodoru.

Warunki analizy chromatograficznej:

Kolumny chromatograficzne wypełnione sitami molekularnymi 5A o granulacji 80-1000 mesh. Temperatura kolumn 343 K.

Temperatura detektora 353 K.

Gaz nośny argon N55, prędkość przepływu gazu nośnego  $45 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Prąd mostka 100 mA.

Dolna granica wykrywalności wodoru w podanych warunkach analizy wynosiła  $6 \cdot 10^{-4}\%$  obj., a silanu odpowiednio  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  obj. Opisana wyżej metoda nie wymaga użycia mieszaniny wzorcowej, jednak można ją stosować tylko w tych przypadkach, gdy badane mieszaniny nie zawierają wodoru lub gdy jego zawartość jest mniejsza od zawartości wodoru wytwarzającego się podczas hydrolizy silanu.

W związku z tym, przed oznaczeniem silanu tą metodą, konieczne jest oznaczenie zawartości wodoru w badanej mieszaninie. Zawartość silanu określono także za pomocą metody kolorymetrycznej wykorzystującej reakcję hydrolizy  $\text{SiH}_4$  w środowisku alkalicznym, w której powstający kwas krzemowy tworzy barwny heteropolikwas krzemomolibdenowy. Otrzymano takie same wyniki jak w metodzie chromatograficznej. Silan można także oznaczać bezpośrednio stosując porapak Q jako wypełnienie kolumn chromatograficznych. Jednakże w tym przypadku konieczne jest zastosowanie mieszaniny wzorcowej. Jako wzorzec posłużyła mieszanina azotu z silanem, w której zawartość  $\text{SiH}_4$  oznaczano wykorzystując reakcję jego hydrolizy.

Warunki analizy chromatograficznej:

Kolumny chromatograficzne z porapakiem Q o granulacji 150-200 mesh.

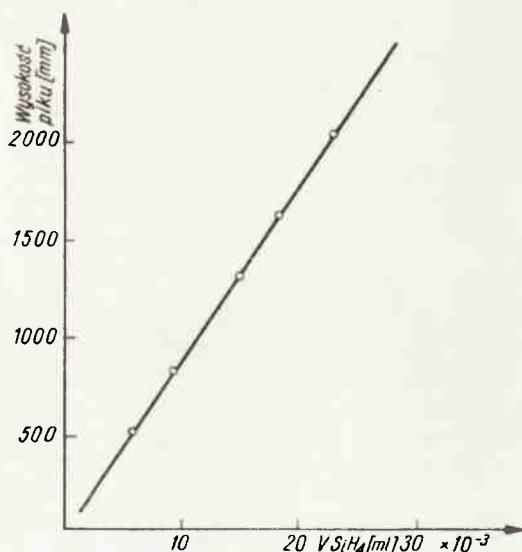
Temperatura kolumn i detektora 343 K.

Prąd mostka 280 mA.

Gaz nośny-wodór.

Czas retencji silanu wynosi w tych warunkach 3 min.50 s.

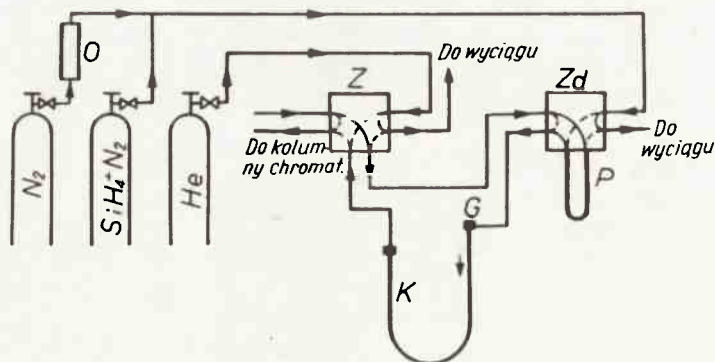
Próbki mieszaniny wzorcowej /4,1% obj.  $\text{SiH}_4$ / o objętościach od 0,157 do  $1,21 \text{ cm}^3$  wprowadzono bezpośrednio do kolumny chromatograficznej. Krzywą kalibracji pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Zależność wysokości pików od objętości  $SiH_4$ .

### Oznaczanie tlenu

Do oznaczania tlenu w mieszaninach azotu z silanem wykorzystano analizator galwaniczny. Analizator dołączono do układu usuwającego silan po upływie około 1 godziny od chwili włączenia dopływu mieszaniny. Stosowany przyrząd umożliwia oznaczenie tlenu od 0,1 vpm. Opracowano także chromatograficzną metodę oznaczania tlenu, która jest mniej czuła niż metoda wyżej opisana, ale nie wymaga usuwania silanu. W metodzie tej wykorzystuje się dobry rozdział azotu i tlenu od silanu w kolumnie z poropakiem. Azot i tlen oddzielone od silanu przechodzą do kolumny chromatograficznej z sitami molekularnymi, w której rozdziela się tlen i azot. Na podstawie badań stwierdzono, że najkorzystniejsze warunki rozdzielenia azotu i tlenu od silanu uzyskuje się w kolumnie o długości 0,9 m i średnicy wewnętrznej 4 mm. Z kolumny tej azot i tlen wymywa się całkowicie już po 1 min 15 s, a czas retencji silanu wynosi 2 min 40 s. Kolumnę z poropakiem wmontowano w układ, którego schemat pokazano na rysunku 5.



Rys. 5. K - kolumna z poropakiem, Z i  $Z_d$  - zawory dozujące, G - głowica do wstrzykiwania próbek tlenu, P - pętla dozowniczo o poj. 10  $cm^3$ , O - oczyszczalnik do tlenu

Jako gaz nośny w tym układzie stosowano hel N55 /zawartość  $O_2 < 0,5$  vpm/. Pomiary wykonywano w następujący sposób: zawory Z i  $Z_d$  ustawiono tak, aby hel płynął przez kolumnę K a badana mieszanina przez pętlę P; po przepłukaniu układu helem, przekręcając zawór Z włączano kolumnę K w układ chromatograficzny; po wyjściu piku helu zakręcano zawór butli z mieszaniną /w celu wyrównania ciśnienia w pętli/ i przekręcano zawór  $Z_d$ , aby pętlę P dołączyć do chromatografu; dokładnie po 1 min 45 s. przekręcano zawór Z umożliwiając w ten sposób dojście silonu do kolumny chromatograficznej.

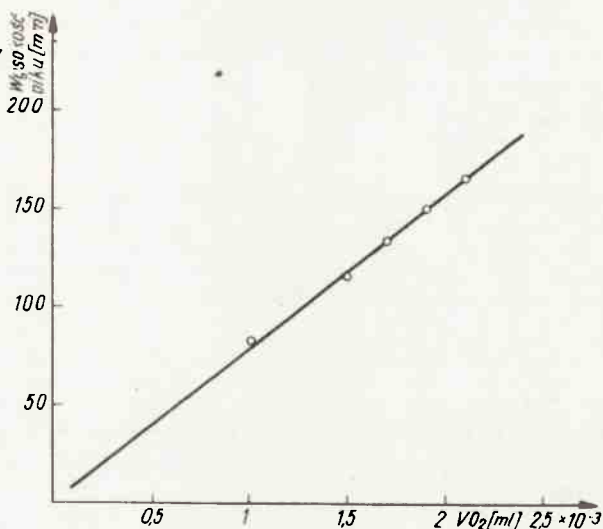
Sporządzono krzywą kalibracji dla tlenu wstrzykując do kolumny z poropokiem próbki powietrza. Próbkę wstrzykiwano zaraz po przekręceniu  $Z_d$  w położenie, w którym azot z pętli P przechodzi do kolumny K. Podczas kalibracji pętlę P napełniano azotem oczyszczonym od tlenu -  $O_2 < 1$  vpm.

Krzywą kalibracji przedstawiono na rysunku 6.

Stwierdzono, że wysokości pików podczas kalibracji nie ulegają zmianie, gdy ciśnienie gazu w pętli jest dwa razy większe od atmosferycznego, czyli objętość próbki jest dwukrotnie większa. Wprowadzając próbkę gazu badanego o pojemności  $20\text{ cm}^3$  można oznaczyć tlen od  $6,5 \cdot 10^{-4}\%$  obj. /ilość ta daje pik o wysokości  $10\text{ mm}$ /.

W przyjętych warunkach analizy chromatograficznej czasy retencji tlenu i argonu są jednakowe i stąd wynika konieczność sprawdzenia czy otrzymany pik nie jest pikiem argonu.

W tym celu umieszczono rurkę z katalizatorem palladowym między zaworem dozującym i kolumną chromatograficzną. Brak piku podczas analizy w obecności katalizatora świadczy o tym, że otrzymany poprzednio pik był pikiem tlenu.



Rys. 6. Zależność wysokości pików od objętości tlenu w warunkach pomiaru

### Omówienie wyników

Opisane metody chromatograficzne umożliwiają oznaczenie  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  i  $SiH_4$  w mieszaninach azotu z silanem z dolną granicą oznaczalności podaną w tabelicy 1.

Dolne granice oznaczalności metod chromatograficznych

Oznaczany składnik	Oznaczalność % obj.	
	metoda bezpośrednio $\cdot 10^{-3}$	metoda kumulacji $\cdot 10^{-5}$
Metan	3,0	6,0
Tlenek węgla	3,0	6,0
Dwutlenek węgla	1,5	7,0
Silan <sup>x</sup>	0,15	nie badano
Silan <sup>xx</sup>	1,1	nie badano

x - metoda, w której oznacza się wytworzony podczas hydrolizy silanu wodor

xx - metoda bezpośrednia

Dolne granice oznaczalności metod określono z objętości składnika odpowiadających wysokości pików 10 mm, podzielonej przez objętość gazu analizowanego: w metodzie bezpośredniej -  $10 \text{ cm}^3$ , w metodzie kumulacyjnej -  $500 \text{ cm}^3$ . W analizowanej mieszaninie oznaczono zawartość silanu za pomocą metody, w której oznacza się wodór z hydrolizy  $\text{SiH}_4$ . Stężenie silanu wynosiło 4,1% obj. Dla tej zawartości wartość względnego odchylenia standardowego tej metody jest mniejsza od 0,01. Za pomocą metody bezpośredniej określono zawartość  $\text{SiH}_4$  w mieszaninie wodoru z silanem /prod. Lahema Czechosłowacja/. Zawartość silanu wynosiła 1,5% obj. Dla tej zawartości wartość względnego odchylenia standardowego metody - 0,025. Punkt rosy mieszaniny azotu z silanem wynosił -  $68^\circ\text{C}$ , zawartość tlenu była mniejsza od 0,5 vpm. Zawartość  $\text{CH}_4$ , CO i  $\text{CO}_2$  były mniejsze od dolnych granic oznaczalności metod kumulacyjnych.

W celu obliczenia wartości względnego odchylenia standardowego opracowanych metod oznaczania ww. zanieczyszczeń, zastosowano metodę dodatków wprowadzając  $0,01 \text{ cm}^3$  poszczególnych składników. Wartości względnego odchylenia standardowego są dla metody bezpośredniej i kumulacyjnej jednakowe i wynoszą: dla metanu i tlenku węgla 0,033, dla dwutlenku węgla 0,045.

#### Literatura

1. Jeffery P.G., Kipping P.J.: Gas Analysis by Gas Chromatography 1964.
2. Wolnik I., Jaworski Cz.: Materiały Elektroniczne, 3, 1973.
3. Jaworski Cz., Grabiec Z.: Polski wzór użytkowy nr 8841 kl. 421.
4. Evstropov K.: Chimija kremnija i fizičeskaja chimija silikatov. 1950.
5. Wiberg E., Amberger E., Hydrides of the elements of main Groups I - IV 1971.

---

Janusz NOWACKI, Marek NAROŹNIAK  
ONPMP

## Niskociśnieniowe tłoczywo epoksydowe NE-4

### WSTĘP

Tłoczywa niskociśnieniowe stosuje się głównie w przemyśle elektronicznym do hermetyzacji takich elementów jak diody, tranzystory, układy scalone i hybrydowe. Hermetyzacja tłoczywami niskociśnieniowymi znana jest już od dość dawna, lecz dopiero ostatnie lata doprowadziły do takiego ulepszenia i modyfikacji tej metody, że stała się ona najpopularniejszą /obok zalewania/ metodą hermetyzacji przyrządów elektronicznych. Tradycyjne tłoczywa wymagały ciśnień rzędu  $400 \text{ kG/cm}^2$  i głównie z tego powodu nie mogły być użyte do zabezpieczenia delikatnych elementów elektronicznych. Obecnie, tłoczywa, stosowane do niskociśnieniowego prasowania przetłocznego, wymagają ciśnień rzędu od 2 do  $70 \text{ kG/cm}^2$ ; dzięki temu delikatne połączenia i elementy nie ulegają zniszczeniu. W porównaniu z prasowaniem za pomocą tłoczyw konwencjonalnych metoda ta ma wiele zalet, a mianowicie:

- niskie ciśnienie prasowania,
- stosunkowo niską temperaturę prasowania - /od  $120^\circ\text{C}$  - co jest szczególnie ważne przy elementach nieodpornych na temperaturę powyżej  $125^\circ\text{C}$ /,