

**ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ТА
ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ШАРІВ НА ЙОГО ПОВЕРХНІ****С.Л. Хрипко***Запорізька державна інженерна академія
вул. Жуковського 70Б, г. Запоріжжя, 69002, Україна,*

У роботі отримані конкретні результати про вплив умов електрохімічного анодування на головні параметри поруватого кремнію: товщину, поруватість, густину, розміри пор. Показана можливість управління процесами анодування. Були вирошені епітаксіальні плівки на поруватому кремнію, які мали високий рівень досконалості.

ВСТУП

Створення шарів поруватого кремнію (ПК) під час анодування в розчинах фтористоводневої кислоти потребує вивчення закономірностей росту та факторів, що впливають на їх характеристики [1-5]. Застосування ПК в електронних технологіях досить широке [6-10]: це діелектрична ізоляція елементів інтегральних схем (ІС) оксидованим ПК, локальні сховані оксидовані ділянки ПК в тривимірних ІС, низькоомні ділянки високовольтних транзисторів, ефективне гетерування металевих домішок, поглинальна поверхня в сонячних елементах та ін. На цей час технологія виготовлення електронних пристроїв містить поряд із процесами формування активних елементів операції, які спрямовані на вдосконалення їх кристалічної структури. До таких операцій належать різноманітні гетерні обробки, які мають на меті утворення ефективних стоків для дефектів та швидкодіфундуючих домішок [11, 12]. Практична реалізація керованого процесу епітаксії на ПК дозволила б створити нові конструкції напівпровідникових приладів, покращити їх електричні параметри, підвищити надійність. У роботі запропонована нова методика утворення шарів ПК у локальних ділянках на поверхні кремнію, які використовуються для ізоляції напівпровідникових приладів; виявлено вплив структури ПК на досконалість епітаксіальних шарів та електрофізичні параметри структури транзисторів, виготовлених за планарно-епітаксіальною технологією.

Мета роботи полягає в дослідженні впливу умов анодування на властивості ПК, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, встановленні впливу властивостей ПК на структурну досконалість епітаксіальних шарів та параметри транзисторної структури.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирошеного за методом Чохральського, p – типу провідності, леговані бором з питомим опором $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, діаметром 76 мм , товщиною 380 мкм , розорієнтовані на 40° відносно площини (111). Хімічна обробка пластин виконувалася в перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивалися в деіонізованій воді та сушилися в центрифугі. На першій (контрольній) партії пластин (25 штук) в дифузійній однозонній системі СД.ОМ-3/100-001 за методом відкритої труби з використанням рідкого дифузанта VBr_3 здійснювався двостадійний процес легування бором для створення дифузійних шарів товщиною від $2,0$ до $20,0 \text{ мкм}$ і поверхневим опором 400 Ом/кв . Температура загонки становила 980°C , а температура розгонки – 1200°C . Ці пластини були використані тільки для досліджень

впливу параметрів процесу (часу, густини електричного струму, концентрації фтористоводневої кислоти) анодування на товщину та поруватість шарів ПК. На другій партії пластин (25 штук) виготовлялися транзисторні структури за планарно-епітаксіальною технологією з окремими n^+ - та p^+ -схованими шарами, легованими сурмою та бором відповідно. Нарощування епітаксіальних плівок, легованих фосфором, товщиною 1,5 мкм з питомим опором 0,7 Ом·см здійснювалось на другій партії пластин за реакцією піролізу моносилану (SiH_4) в потоці водню при температурі 1080 $^{\circ}\text{C}$ - на установці нарощування епітаксіальних шарів УНЕС-2ПКА. Базові та емітерні ділянки транзисторів створювалися за допомогою іонної імплантації бору та миш'яку на установці іонної імплантації "Везувій-3М" з подальшим відпалом. Їх поверхневі опори становили 420 Ом/кв та 35 Ом/кв, відповідно, а товщини - 1,0 мкм та 0,5 мкм відповідно. Після термообробки при 1150 $^{\circ}\text{C}$ товщина n^+ -схованих шарів становила 6,0 мкм, а поверхневий опір - 70 Ом/кв. Металева розводка формувалася за допомогою магнетронного напилення алюмінію з попереднім іонним травленням поверхні кремнієвих пластин на автоматизованому агрегаті безперервної дії "Ораторія 2М".

Формування шарів ПК здійснювалось за методом електрохімічної обробки в електроліті на основі фтористоводневої кислоти в гальваностатичному режимі при щільності струму в межах 5 - 50 мА/см 2 . На пластинках з другої партії заздалегідь, перед процесом анодування, локальні n^+ -ділянки вкривалися плівкою фоторезиста ФП РН-7 з використанням фотолітографії. Після проведення анодування локальних p^+ -ділянок, фоторезист знімався в диметилформаміді (CH_3NCOH) при температурі 60 $^{\circ}\text{C}$. Фінішне очищення пластин виконувалось у перекисно-кислотних сумішах з остаточною обробкою у фтористоводневій кислоті при кімнатній температурі протягом 60 хвилин для усування гідридів з поверхні каналів (пор). Досліджувана транзисторна структура наведена на рис.1.

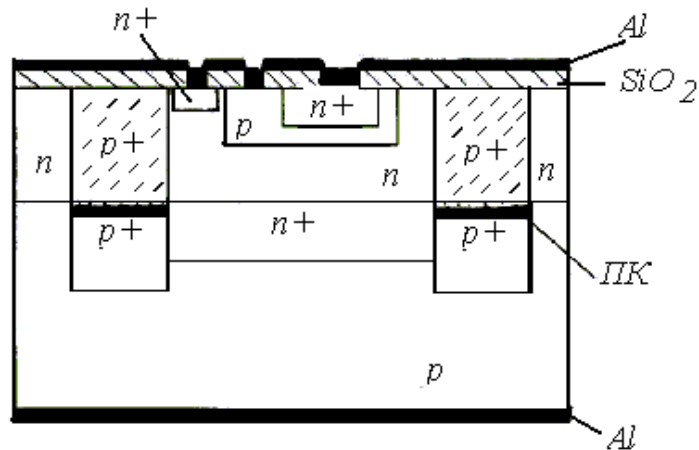


Рисунок 1 - Транзисторна структура зі схованим шаром поруватого кремнію

Кожна пластина з другої партії була розподілена на 418 ділянок (далі - кристалів) з площиною 8,75 мм 2 (3,5 мм × 2,5 мм) кожна. У кристалі було сформовано 840 транзисторів. Вимірювались напруги пробою колектор-база (U_{CB}), емітер-база (U_{EB}) в транзисторних структурах.

Товщини епітаксіальних шарів та плівок ПК вимірювались за допомогою косого шліфа під кутом 5 $^{\circ}$. Для цього використовувалась

алмазна паста АСМ 2/1 та хромовий травник. Поруватість шарів ПК визначалась за виразом [13]:

$$\Pi = \frac{\rho_M - \rho_{II}}{\rho_M} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де ρ_M та ρ_{II} – щільність монокристалічного кремнію та ПК;

$$\rho_{II} = \rho_M \left(1 - \frac{d_{II}}{d_C} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right), \quad (2)$$

де m_1 та m_2 – маса пластини до та після анодування відповідно; d_{II} – товщина пластини; d_C – товщина шару ПК.

Щільність структурних дефектів у транзисторних структурах визначалась за допомогою оптичної мікроскопії після травлення зразків у травнику Сіртла. Досконалість кристалічної структури зразків досліджувалась за допомогою електроннографії. Розміри кристалітів ПК спостерігалися за допомогою растрового електронного мікроскопа ZPM-12. Час релаксації нерівноважної ємності вимірювали на МОН-структурах, які виготовлялися на п'яти пластинах першої партії, для розрахунку значень генераційного часу життя (τ_g) за методикою, викладеною в роботах [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Головними факторами, які впливають на кількість розчиненого кремнію, є час анодування, густина анодного струму та концентрація фтористоводневої кислоти [16]. На рис. 2 і 3 наведені залежності товщини ПК від цих факторів для пластин з контрольної партії. Можна спостерігати лінійний характер залежності зростання товщини ПК від відповідних параметрів. Цей факт пов'язаний з тим, що на цьому етапі анодування на межі кремній – електроліт концентрація HF підтримується постійною, а лімітуючим процесом тут є електрохімічна реакція. В цих експериментах постійно здійснювалося вимірювання втрати ваги ($m_1 - m_2$). За результатами вимірювань та обчислень за формулою (2) ρ_{II} становить близько 0,80 – 2,12 г/см³ залежно від умов анодування.

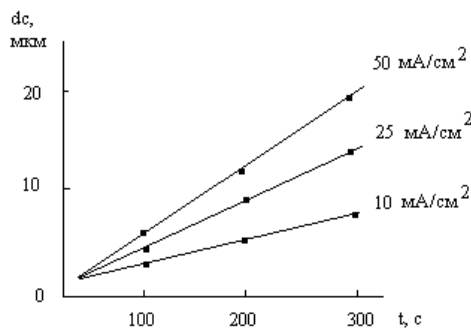


Рисунок 2 - Залежність товщини поруватого кремнію від часу анодування при різних значеннях щільності струму анодування та використанні 40 % HF

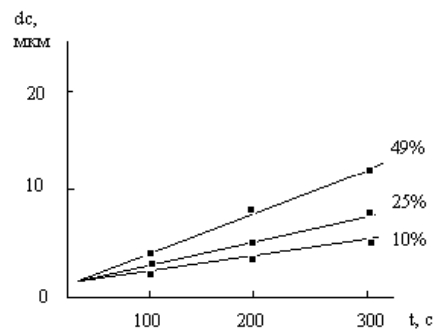


Рисунок 3 - Залежність товщини поруватого кремнію від часу анодування при різних значеннях концентрації HF та щільності анодного струму 40 мА/см²

Вплив щільності анодного струму на поруватість при використанні 25% HF демонструє її нелінійне зростання (рис.4). Це, напевне, можна пояснити тим, що із зростанням щільності струму збільшується кількість пор, які мають значні розміри. Електронно – мікроскопічні дослідження поверхні пластин та сколів дозволили встановити, що діаметр пор складає від 1 до 30 нм і залежить не тільки від щільності струму, але й від концентрації HF (рис.5).

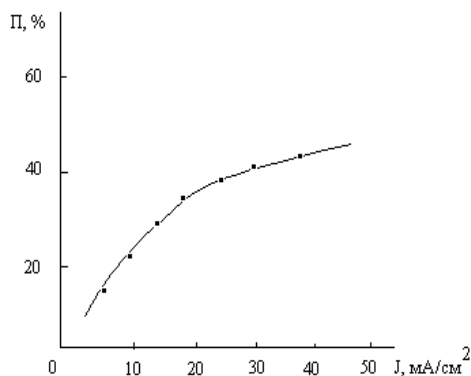


Рисунок 4 - Залежність поруватості ПК від щільності анодного струму в 25 %HF

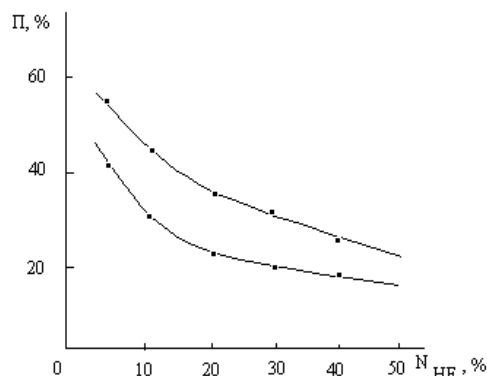


Рисунок 5 - Залежність поруватості ПК від концентрації HF при різних значеннях щільності струму

Поруватість зменшується із зростанням концентрації HF. Тут теж було помітне змінювання розмірів пор від 10 до 3 нм при збільшенні концентрації HF від 10 до 50 % і зніження поруватості від 48 до 20 % при щільності струму анодування 10 mA/cm². Таким чином, змінюючи режими анодування дифузійних p⁺ шарів кремнію (час, густину струму, концентрацію HF), можна одержувати плівки ПК з контрольованими в досить широких межах параметрами.

Вплив щільності ПК на усереднені електричні параметри транзисторної структури наведені в таблиці. Процес епітаксiального зростання на кристалах, які мають різну морфологію поверхні, характеризується реалізацією двох механізмів зародкоутворення. На чистій (неанодованій) поверхні монокристалічна плівка утворюється за механізмом двовимірного зарощування сходинок.

Таблиця - Результати досліджень електрофізичних параметрів транзисторних структур від щільності поруватого кремнію

Щільність ПК, г/см ³	2,12-1,9	1,8-1,6	1,5-1,2	1,1-0,8
Густина структурних дефектів в активних елементах транзисторної структури, см ⁻²	10 ² -5 · 10 ²	8 · 10 ¹ -2 · 10 ²	≤4 · 10 ¹	≥10 ³
Час життя неосновних носіїв заряду в ділянках над n+ схованими шарами, мкс	50-70	70-100	140-220	≤30
Напруга пробою колектор-база, В	22-24	23-25	24-27	≤17
Напруга пробою емітер-база, В	7-9	8-11	10-12	≤5

Швидкість зарощування мономолекулярних сходинок поверхні залежить від кута нахилу поверхні відносно кристалографічної площини (111). На ділянках ПК утворюються тривимірні зародки кремнію, розміри та густина яких залежать від ступеня розупорядкування поверхні. Із зниженням щільності ПК характерні розміри кристалітів, які стають центрами зародкоутворення під час епітаксiального нарощування, як відомо з роботи [17], зменшуються, а їх густина зростає. На такій поверхні рухомість зародків кремнію зменшується, а процес епітаксiального нарощування відбувається за тривимірним механізмом. Таким чином, щільність ПК, а також параметри процесу анодування (особливо густина струму та концентрація HF), від яких вона залежить, стають відповідальними за досконалість структури епітаксiальної плівки. За нашими даними, густина структурних дефектів в епітаксiальних плівках кремнію, вирощених на ПК, змінюється від 10^5 см⁻² до 10^1 см⁻² при зміні щільності ПК від 0,8 г/см³ до 1,4 г/см³. Отже, щільність ПК суттєво впливає на механізми зародкоутворення епітаксiальних шарів, структура яких змінюється від монокристалічної до майже полікристалічної. Це створює умови для виникнення напруг на межі розділу епітаксiальних шарів. Для перевірки припущення про вплив механічних напруг у системі епітаксiальних шарів, одержаних за різними механізмами зародкоутворення, на перерозподіл точкових дефектів в таблиці подана інформація про одержані значення генераційного часу життя в епітаксiальних шарах, де розміщені елементи транзисторної структури. Можна бачити чітку кореляцію між структурною досконалістю епітаксiальних шарів, одержаних на ПК, та параметрами транзисторної структури.

ВИСНОВКИ

У роботі отримані конкретні результати про вплив умов електрохімічного анодування на головні параметри ПК: товщину, поруватість, густину та розміри пор. Показана можливість управління процесами анодування, структурної досконалості епітаксiальних шарів та електрофізичними параметрами транзисторної структури. Результати можуть бути корисними для виробників напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем.

SUMMARY

FORMATION OF LAYERS OF POROUS SILICON AND EPITACTICAL LAYERS ON ITS SURFACE

S.L. Hrypko

*Zaporizhzhya State Engineering Academy, Ukraine
70B, Zhukovskogo Str., Zaporizhzhya, 69002, Ukraine*

In work the received concrete results about influence of conditions of electrochemical anodizing on the main parameters of the porous silicon: thickness, porosity, density, the sizes. Processes of anodizing show the opportunity of management. Were brought up epitaxy a film on porous silicon, which had a high level of perfection.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Д.И. Биленко, Н.П. Абаньшин, Ю.Н. Галашникова и др. // Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т. 17, Вып. 11. – С. 2090-2092.
2. Влияние режимов анодной обработки и высокотемпературного отжига на удельную поверхность пористого кремния / В.П. Бондаренко, А.М. Дорофеев, Л.В. Табулина // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – №10. – С. 64-69.
3. Механизмы переноса и инъекции носителей в пористый кремний при его электролюминесценции в электролитах / Д.Н. Горячев, Г. Полицкий, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, Вып. 2. – С. 227-233.

4. Роль света в процессах формирования пористого кремния на подложках p - типа // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27, Вып. 11 / 12. - С. 1961-1964.
5. Charge exchange mechanism responsible for p - type silicon dissolution during porous silicon formation / Gaspard F., Bsiesy A., Ligeon M., etc. // Journal of the electrochemical society. – 1989. – V. 136. - № 10. – С. 3043-3046.
6. Imai K., Unno H. Full isolation by porous oxidized silicon: technology and its application to LSI's // IEEE Transactions on Electron Devices. 1984. – V. ED-31. - №3. – P.297-302.
7. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К.Н. Николаев, Л.Н. Немировский // Обзоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. - 1989. - №9. – 59 с.
8. Бондаренко В.П., Борисенко В.Е., Горская Л.В. Перераспределение золота в монокремнии на границе с пористым кремнием при секундном отжиге некогерентным светом // Журнал теоретической физики. – 1984. – Т. 54, Вып. 10. – С. 2021-2026.
9. Imai K. A new dielectric isolation method using porous silicon // Solid-state electronics. 1981. – V. 24. – P. 159-164.
10. Мельниченко М.М., Свеженцова К.В., Шмирева О.М. Використання субмікронних шарів поруватого кремнію в сонячних елементах // Електроніка і зв'язь. – 2003. – №20. – С. 204-207.
11. Немцев Г.З., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д., Бурмистров А.Н. Геттерирование точечных дефектов в производстве полупроводниковых приборов // Зарубежная электронная техника. – 1981. – №11. – С. 63.
12. Лабунов В.А., Баранов И.Л., Бондаренко В.П., Дорофеев А.М. Современные методы геттерирования в технологии полупроводниковой электроники // Зарубежная электронная техника. – 1983. – №12. – С. 66.
13. Особенности формирования пористого кремния на слаболегированных подложках из кремния электронного типа проводимости / К.П. Николаев, Л.Н. Немировский, В.М. Новицкий и др. // Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы. 1985. – Вып. 5. – С. 81-85.
14. Литовченко В.Г., Романюк Б.Н. Эффект планарного геттерирования в планарных структурах // Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т. 17, №1. – С.150-153.
15. Исследование геттерирования в кремниевых транзисторных структурах / Г.К. Жолудев, С.Л. Хрипко // Микроэлектроника. - 1996. – Т. 25, №6. – С. 436-441.
16. Кинетика и механизм электрохимического формирования поверхностного пористого слоя на кремнии в плавиковой кислоте / С.О. Изидинов, А.П. Блохина, Т.С. Мартынова // Электрохимия. – 1986. – Т. XXII, Вып. 1. – С. 16-23.
17. Бреслер М.С., Ясевич И.Н. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. – 27, Вып. 5. – С. 871-883.

Хрипко С.Л. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри програмування та інформаційних технологій Гуманітарного університету “ЗІДМУ”, м. Запоріжжя

Надійшла до редакції 29 листопада 2006 р.