

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 621.315.592

**Середин Борис Михайлович, Попов Виктор Павлович,
Заиченко Александр Николаевич****ФОРМИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ ЗОН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ ИХ ТЕРМОМИГРАЦИИ В КРЕМНИИ**

Выявлены основные типы дефектов, возникающих при формировании дискретных зон на основе алюминия избирательным смачиванием поверхности пластин кремния. Изучены зависимости дефектообразования от микрорельефа поверхности, толщины защитного покрытия оксида кремния, температуры процесса, скорости движения расплава, высоты расплава и концентрации добавок галлия к алюминию. Статистическая обработка большого массива экспериментальных данных позволила установить оптимальные условия процесса формирования зон и снизить суммарное относительное количество всех типов дефектов до значений, не превышающих 5 %.

Ключевые слова: термомиграция, жидкая зона, кремний, алюминий, смачивание, растворение.

**Boris Seredin, Viktor Popov, Aleksandr Zaichenko
THE FORMATION OF DISCRETE ZONES ON THE BASIS OF THEIR ALUMINUM
THERMOMIGRATION IN SILICON**

The study identifies the main types of defects occurring in the formation of discrete zones on the basis of aluminium selective surface wetting of silicon wafers. The dependence of defect formation on the surface microrelief, and the thickness of the protective coating of silicon oxide, the process temperature, the velocity of the melt, the height of the melt and the concentration of additives of gallium to aluminum have been investigated. Statistical processing of a lot set of experimental data allowed to establish the optimal conditions of the process of formation zones and to reduce the total relative amount of all types of defects to values not exceeding 5 %.

Key words: thermomigration, liquid zone, silicon, aluminium, wetting, dissolution.

Метод термомиграции (другие названия: метод движущегося растворителя, зонная перекристаллизация градиентом температуры) позволяет получать совершенные эпитаксиальные слои и качественные электронно-дырочные переходы [3]. Дискретные (локальные) зоны расплава, сформированные на поверхности пластины полупроводника, движутся под действием градиента температуры через пластину, образуя эпитаксиальные каналы, пронизывающие пластину. Наибольший интерес для создания силовых полупроводниковых приборов представляет использование системы линейных зон для формирования внутри пластины множества ячеек прямоугольной или гексагональной форм, ограниченных эпитаксиальными каналами противоположного типа проводимости. Внутри ячеек создают активную часть прибора [4].

Промышленное применение метода термомиграции затруднено из-за недостаточной изученности и разработанности метода. В первую очередь это относится к стадии формирования дискретных зон. Такие зоны создают с помощью термического или ионного напыления металла-растворителя с последующей фотолитографией [9, 10] или избирательным смачиванием поверхности полупроводника [5].

Целью настоящей работы стала дальнейшая разработка и оптимизация технологии формирования дискретных зон на основе алюминия избирательным смачиванием поверхности кремния. Процесс обрабатывался на пластинах кремния диаметром 100 мм и толщиной 0,5 мм, ориентиро-

ванных по плоскости {111}. Поверхность пластин подвергалась различным видам механической и химической обработки с целью регулирования шероховатости. Степень шероховатости поверхности контролировалась с помощью измерителя шероховатости TR200 фирмы Time Group Inc. и зондового сканирующего микроскопа Solver HV фирмы NT-MDT. Количественной оценкой шероховатости служило среднее арифметическое отклонение профиля поверхности от средней линии R_a [1, 2].

Методология исследования. Защитное покрытие диоксида кремния толщиной 1–1,2 мкм на поверхности пластин создавалось термическим окислением [8], которое производилось на первой стадии во влажном кислороде при температуре 950 °С, а в последующем упрочнялось в сухом кислороде при температуре 1200 °С. Затем на этой поверхности фотолитографическим способом вскрывались окна в виде системы ортогональных полос шириной 100 мкм, которые ограничивали ячейки в виде квадрата площадью 16 мм².

Схема, поясняющая формирование жидких зон, показана на рис. 1. В загрузочный бункер укладывали стопкой партию обрабатываемых в одном цикле кремниевых пластин. Слайдер обеспечивал плавное горизонтальное возвратно-поступательное движение. В тигле со щелевым отверстием длиной, равной диаметру используемой пластины, помещали растворитель – алюминий или сплав алюминия с галлием. Тигель скользил по вертикальным направляющим (на рис. 1 не показано) и прижимался к слайдеру силой тяжести. При нагреве в тигле возникала жидкая фаза, которая вытекала из щели и подпиралась слайдером или пластиной.

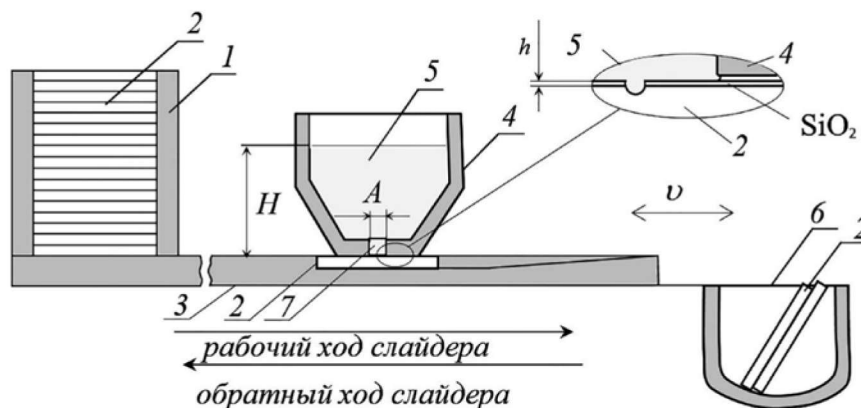


Рис. 1. Схематичное изображение устройства для избирательного смачивания. 1 – бункер загрузки пластин; 2 – кремниевые пластины; 3 – слайдер; 4 – тигель с расплавом 5; 6 – бункер приемки пластин; 7 – щель в тигле.

После захвата пазом слайдера пластины из загрузочного бункера и ее протягивания под тиглем с щелью происходило контактирование расплава с поверхностью пластины и смачивание им кремния в окнах защитной маски. При этом некоторое количество кремния растворялось и образовывались дискретные жидкие зоны, погруженные в пластину. Дальнейшее движение слайдера сбрасывало пластину с зонами в приемный бункер. В последующем подготовленные таким образом пластины с зонами подвергались детальным исследованиям или переносились в установку для термомиграции.

Оценим толщину l формируемых жидких зон, учитывая диффузионный механизм растворения кремния: $l = \sqrt{D\tau}$, где D – коэффициент диффузии алюминия в расплаве ($D \sim 10^{-5}$ см²/с [3]); τ – время контактирования расплава тигля со вскрытой поверхностью кремния. В свою очередь, τ связано со скоростью движения слайдера v и шириной щели A соотношением: $\tau = A/v$. Ширина зоны (~ 100 мкм) много меньше A_0 (~ 2 мм), поэтому

$$l = \sqrt{AD/v} . \quad (1)$$

По мере формирования жидких зон кремний поступает в тигель. Однако изменение состава расплава в тигле при обработке одной партии пластин (~ 50 штук) незначительно (~ 0,1 %) и практически не влияет на качество формируемых зон.

Результаты исследования. Исследования описанного процесса избирательного смачивания кремниевых пластин алюминием показали, что приведенная оценка толщины жидкой зоны удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. рис. 2). Но разброс экспериментальных точек на графике указывает на возможное влияние других факторов, не учтенных соотношением (1). В частности, толщина l зависит от подготовки поверхности пластин (рис. 2). В то же время опыты по термомиграции показали, что толщина жидкой зоны для стабильных процессов должна лежать в пределах 10–30 мкм, соответствующих рис. 2.

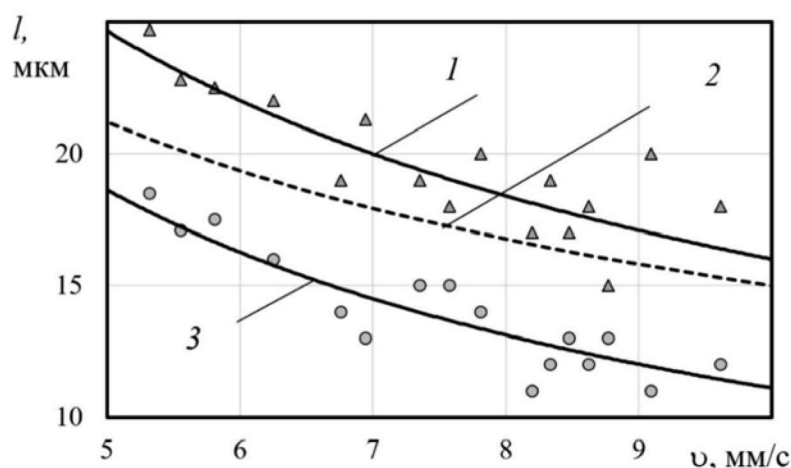


Рис. 2. Расчетная (2) и экспериментальные (1, 3) зависимости толщины жидкой зоны l от скорости движения слайдера v . Температура 800 °С.

Поверхность пластины: 1 – шлифована микропорошком М14 ($R_a = 0,6$ мкм); 3 – дополнительно травлена составом $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 9 : 4$ в течение 3 мин ($R_a = 0,25$ мкм)

На рис. 3 приведены фотографии обнаруженных характерных дефектов, возникающих при формировании линейных зон. К ним относятся: 1) образование микрозон в активных областях структуры между линейными зонами вследствие нарушения сплошности (прокол) маскирующего покрытия на поверхности пластины; 2) неоднородность ширины зоны (более 20 %); 3) разрывы линейных зон; 4) налипание растворителя на поверхности маскирующего покрытия вне вскрытых областей. Каждый дефект, кроме третьего типа, приводит в конечном итоге к браку одного из приборов, сформированных в ячейках структуры. Дефект третьего типа вызывает потерю сразу двух приборов в ячейках по обе стороны от разрыва линейной зоны.

Для экспериментального выявления статистических закономерностей возникновения дефектов введем их относительные количества n_i (%) для каждого из четырех типов дефектов ($i = 1-4$): $n_1 = N_1/N$, $n_2 = N_2/N$, $n_3 = 2N_3/N$, $n_4 = N_4/N$, где N_i – количество дефектов каждого типа, N – общее количество ячеек, ограниченных линейными зонами ($N \approx 10^5$). Сумма относительных количеств дефектов

$$n_{total} = \sum_{i=1}^4 n_i$$

определяет выход годных структур $(100 - n_{total})$ при формировании дискретных зон избирательным смачиванием.

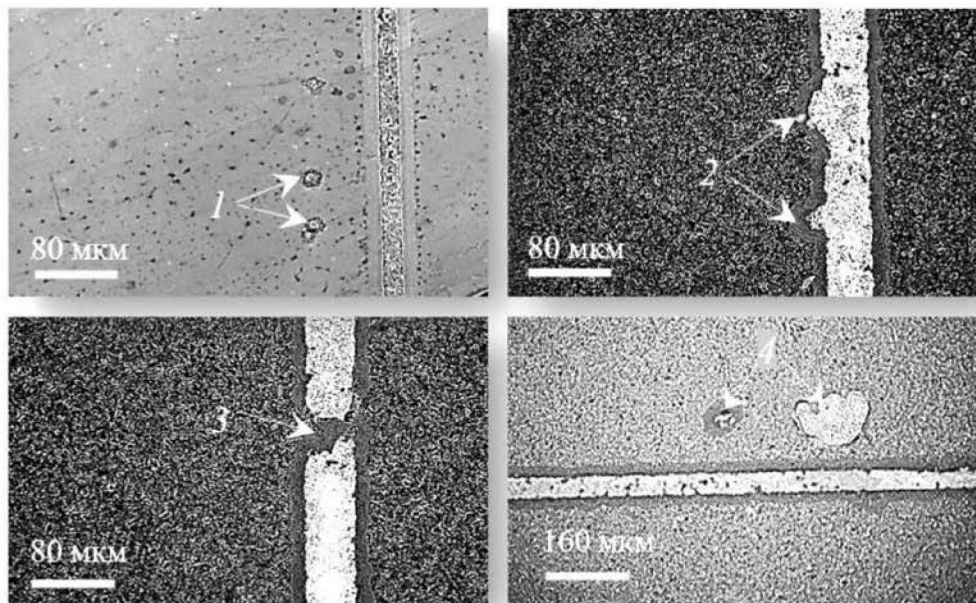


Рис. 3. Фотографии поверхности пластины кремния с линейными зонами и типичными дефектами: 1 – прокол маскирующего покрытия; 2 – неоднородность ширины зоны; 3 – разрыв линейной зоны; 4 – налипание Al-Si на маскирующее покрытие.

Найденные относительные количества различных дефектов в зависимости от рельефа (шероховатости) поверхности пластины и температуры процесса показаны на рис. 4. Видно, что n_1 уменьшается с уменьшением шероховатости и температуры. Такую зависимость можно объяснить качественным улучшением защитных свойств оксидного покрытия, сформированного на более гладкой поверхности, и уменьшением стойкости покрытия к расплаву алюминия с повышением температуры.

Локальные отклонения ширины зоны от заданного значения (см. рисунок 4(а), кривые n_2) связаны, видимо, с локальным проникновением расплава под защитное покрытие на границе жидкой зоны. На более шероховатой поверхности кремния адгезия оксидного покрытия возможно выше, что объясняет наблюдаемое уменьшение количества дефектов этого типа. Повышение температуры процесса увеличивает толщину зоны, что также должно уменьшать роль краевых эффектов на границе «защитное покрытие – пластина» и стабилизировать ширину зоны.

Значение n_3 уменьшается с ростом шероховатости и температуры (см. рисунок 4(б)). Это понятно, если учесть, что вероятность разрывов линейных зон уменьшается с улучшением смачивания поверхности кремния расплавом. Развитая текстура поверхности и более высокая температура процесса способствуют однородному смачиванию и растворению кремния.

Количество дефектов n_4 , обусловленных налипанием расплава на защитное покрытие, уменьшается с уменьшением шероховатости поверхности кремния, следовательно, оксидного покрытия, и температуры (рис. 4б, кривые n_4). Более развитый рельеф создает условия для проникновения расплава под тигель (см. рис. 1, вставка, толщина покрытия h). Рост температуры приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплава и возрастанию вероятности подтекания расплава под тигель. Последнее подтверждается наличием следов расплава на тыльной стороне тигля при образовании большого количества дефектов n_4 .

Похожие экспериментальные зависимости получены также для всех типов дефектов и при варьировании других параметров формирования дискретных зон: скорости движения слайдера, высоты расплава в тигле и концентрации галлия в алюминии.

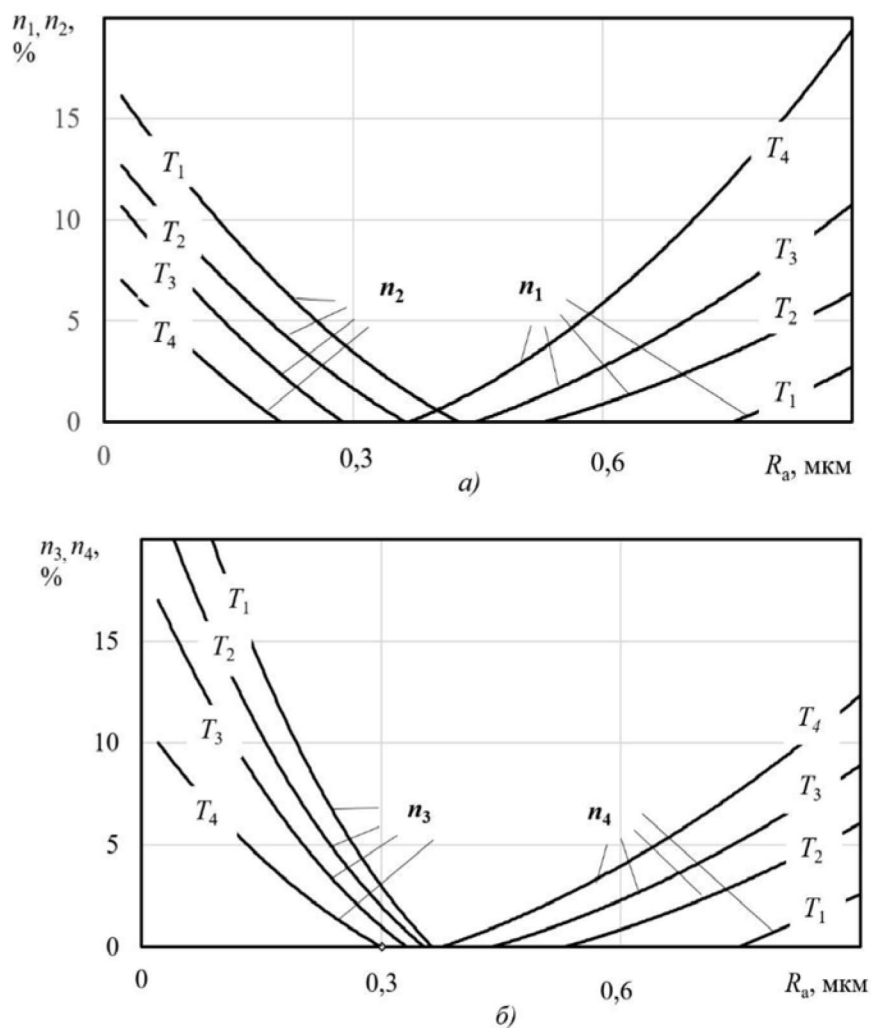


Рис. 4. Относительные количества дефектов в виде:

a) – микронезон n_1 (проколов защитного покрытия) и отклонений от заданной ширины зоны n_2 ; *б)* – разрывов зон n_3 и налипания расплава на защитную покрытие n_4 в зависимости от микро рельефа пластины и температуры процесса: $T_1; T_2; T_3; T_4$ – 700; 750; 800; 850 °С соответственно. Скорость перемещения слайдера 8 мм/с, высота алюминия в тигле 20 мм

Так, увеличение скорости слайдера от 5,0 до 9,5 мм/с приводит к монотонным уменьшениям n_1, n_4 и увеличениям n_2, n_3 . Полезный эффект снижения относительного количества проколов (n_1) и дефектов налипания расплава (n_4) связан с уменьшением времени контакта расплава с защитным слоем диоксида кремния и, следовательно, с ослаблением разрушающего воздействия расплава на покрытие. Увеличение скорости слайдера до максимального вышеуказанного значения приводит к практически полному устранению этих дефектов, причем во всем диапазоне значений R_a . Стойкость защитного покрытия в этом случае является достаточной вне зависимости от степени шероховатости поверхности. С другой стороны, увеличение v в исследуемом диапазоне приводит к росту n_2, n_3 . Это происходит в связи с тем, что уменьшается время контактирования расплава с кремнием во вскрытых окнах маскирующего покрытия. Уменьшение времени контакта приводит к ухудшению равномерности распределения расплава по поверхности кремния [7] и появлению разрывов жидких зон. Кроме того, согласно выражению (1), высокие скорости движения слайдера снижают толщину жидкой

зоны, что может в последующем вызывать нестабильность движения расплава при термомиграции [3]. Напротив, уменьшение v до 5 мм/с эффективно снижает n_2 и n_3 практически во всем диапазоне исследуемых значений R_a .

Увеличение высоты расплава H от 10 до 40 мм вызывало уменьшение n_2 , n_3 , но рост n_1 и n_4 . Повышение однородности жидких зон по ширине (n_2) и уменьшение количества разрывов локальных зон (n_3) связаны с созданием дополнительного гидростатического давления жидкого алюминия на кремниевую пластину. Рост n_1 при увеличении дополнительного давления связан с повышением вероятности возникновения проколов защитного покрытия, а рост n_4 – с выдавливанием расплава в зазор между тиглем и пластиной (см. вставку на рис. 1).

Установлено, что добавки галлия к алюминию в концентрации от 0,25 до 2,0 массовых процентов положительно влияют на уменьшение количества всех видов дефектов формирования дискретных зон. Ранее было найдено, что такие добавки улучшают смачиваемость кремниевой пластины [6]. Можно предположить также, что добавки уменьшают агрессивность расплава по отношению к диоксиду кремния. Указанные добавки галлия незначительно снижают растворимость кремния и не влияют на толщину формируемых зон.

Сопоставление всех собранных статистических данных позволило оптимизировать технологию формирования дискретных зон на основе алюминия на поверхности кремния избирательным смачиванием. Для этого достаточно иметь: значение шероховатости для рабочей поверхности кремния – в диапазоне от 0,3 до 0,6 мкм; температуру процесса формирования – в диапазоне от 750 до 800 °С; скорость движения слайдера – от 6 до 8 мм/с, высоту расплава в тигле – от 20 до 30 мм. Добавка галлия в алюминий в диапазоне от 0,5 до 1,0 массовых процентов способствует снижению дефектообразования. Установленные условия избирательного смачивания позволяют гарантированно уменьшить суммарное относительное количество дефектов всех типов на стадии формирования зон до 5% и обеспечить выход годных структур не менее 95 %.

Выводы. Установлены типы дефектов, возникающих при формировании дискретных зон на основе алюминия на поверхности пластин кремния. Определено, что образование дефектов зависит от микрорельефа поверхности, температуры процесса, скорости движения расплава, высоты расплава и концентрации добавок галлия к алюминию. Выявлены оптимальные условия процесса формирования дискретных зон, позволяющие существенно снизить суммарное относительное количество всех типов дефектов.

Литература

1. ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014 Геометрические характеристики изделий (gps). Структура поверхности. Ареал. Часть 2. Термины, определения и параметры структуры поверхности.
2. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменением № 1).
3. Лозовский В. Н., Лунин Л. С., Попов В. П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов // М.: Металлургия, 1987. 232 с.
4. Лозовский В. Н., Лунин Л. С., Середин Б. М. Особенности получения силовых кремниевых приборов методом термомиграции // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2015. № 2–3 (236–237). С. 105–115.
5. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции / В. Н. Лозовский, Б. М. Середин, А. С. Полухин, А. И. Солодовник // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2015. № 5 (239). С. 65–76.
6. Середин Б. М. Исследование кинетики термомиграции при введении добавок Ga в зонообразующий материал Si – Al // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2014. № 3. С. 103–109.
7. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

8. Технология СБИС / К. Пирс, А. Адамс, Л. Кац, Дж. Цай, Т. Сейдел, Д. Макгилл: в 2 кн. Кн. 1 / пер. с англ. под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. 404 с.
9. Etching optimization of post aluminum-silicon thermomigration process residues / Lu B., Gautier G., Valente D., Morillon B., Alquier D // Microelectronic Engineering. 2016. № 149. P. 97–105.
10. Study of aluminum thermomigration as a low thermal budget technique for innovative power devices / Morillon B., Dilhac J.-M., Ganibal C., Anceau C. // Microelectronics Reliability. 2003. № 43 (4). P. 565–569.

УДК 621.383.46

**Чеботарев Сергей Николаевич, Мохамед Аднан Абду Абдуллах,
Лунина Марина Леонидовна, Сысоев Игорь Александрович,
Лунин Леонид Сергеевич, Пашченко Александр Сергеевич,
Гончарова Лидия Михайловна, Еримеев Георгий Александрович**

ГЕНЕРАЦИОННО-РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С ПРЯМОЗОННОЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ПОДЗОНОЙ ¹

В статье предложена модель для исследования генерационно-рекомбинационных процессов в фотоэлектрических наноструктурах с промежуточной подзоной, позволяющая рассчитать их функциональные характеристики и эффективность преобразования солнечного излучения. Экспериментально выращены фотонаноструктуры с внедренными квантовыми точками InAs / GaAs. Показано, что представленная модель адекватно описывает экспериментальный эффект повышения тока короткого замыкания, достигаемого дополнительным поглощением ИК-фотонов.

Ключевые слова: фотоэлектрические наноструктуры, квантовые точки, ионно-лучевая кристаллизация.

**Sergei Chebotarev, Adnan Mohamed, Marina Lunina, Igor Sysoev,
Leonid Lunin, Aleksander Pashchenko, Lidiya Goncharova, Georgy Erimeev
GENERATION-RECOMBINATION PROCESSES IN DIRECT INTERMEDIATE BAND
PHOTOVOLTAIC NANOHETEROSTRUCTURES**

A model for the study of generation-recombination processes in the direct intermediate band photovoltaic nanostructures was proposed. The model allows to calculate the functional characteristics and the efficiency of solar radiation conversion. The nanostructures with embedded quantum dots InAs / GaAs were experimentally grown. It is shown that the model enough correctly describes the experimental effect of increasing the short-circuit current due an additional absorption of infrared photons.

Key words: photovoltaic nanostructures, quantum dots, ion-beam crystallization.

Современная альтернативная энергетика в основном базируется на совершенствовании фотоэлектрических преобразователей [1] и ветрогенераторов [2]. Наибольшая эффективность преобразования достигнута с использованием прямозонных многокомпонентных каскадных фотоструктур с использованием концентраторов солнечного излучения [3, 4]. Помимо каскадных фотопреобразователей, в последнее время особую актуальность приобрели исследования фотоструктур с промежуточной подзоной, выполненных на основе гетероструктур с квантовыми точками [5, 6]. Принцип действия таких устройств основан на поглощении фотонов, обладающих энергией меньше ширины запрещенной зоны матричного материала, через промежуточную подзону, являющуюся обобщенной совокупностью первых возбужденных состояний квантовых точек [7, 8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 15-08-08263-а, 17-08-01206) и гранта Президента Российской Федерации МК-5115.2016.8.