

УДК 621.382

DOI <https://doi.org/10.32782/tnv-tech.2024.4.31>

РОЗРОБКА МЕТОДУ ГЕТЕРУВАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ВЛАСНОГО ГЕТЕРА В ТЕХНОЛОГІЇ КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ

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

Варикапи – напівпровідникові діоди, які широко використовуються в радіоелектроніці в якості змінної ємності, величина якої управляється напругою. Варикапи включені в схеми радіоприймачів і бездротових модулів для передачі даних, застосовуються в пристроях, де задіяні частотно-залежні ланцюги. Робота варикапа актуальна при перебудові частоти вузлів в електроапаратурі. Також варикапи використовуються в частотно-задавальних ланцюгах, оскільки дозволяють швидко і просто змінювати робочу частоту.

Однак слід зазначити, що вартість варикапів залишається порівняно високою, що пов'язано з низьким виходом придатних приладів. Це пояснюється високим рівнем зворотних струмів і низькими пробивними напругами варикапів, що визначається істотною залежністю зворотних характеристик варикапів від щільності структурних дефектів і домішок важких металів в їх активних областях. Робота присвячена виявленню причин та механізмів деградації зворотних характеристик кремнієвих варикапів з омичним контактом на основі нікелю в процесі відпалу півки нікелю при формуванні омичного контакту та визначення можливості застосування операцій гетерування для запобігання деградації зворотних характеристик варикапів і підвищення виходу придатних приладів. Проведені експериментальні дослідження показали, що причиною деградації зворотних характеристик варикапів при формуванні омичного контакту на основі нікелю є проникнення в процесі відпалу півки нікелю надлишкових атомів нікелю, які не були задіяні в утворенні силіциду NiSi, в область об'ємного заряду р-п переходу. Докладно розглянута технологія виготовлення структур варикапів з омичним контактом на основі нікелю із застосуванням гетерування надлишкових атомів нікелю шляхом проведення додаткового низькотемпературного відпалу варикапних структур з використанням уже готового «власного гетера» – кордону розділу Si – NiSi. Показано, що розроблена технологія виготовлення структур варикапів із застосуванням гетерування дозволяє очистити активні області варикапів від атомів нікелю, що забезпечує суттєве зниження рівня зворотних струмів варикапів і підвищення виходу придатних приладів.

Ключові слова: атоми нікелю, омичний контакт, гетерування, варикап, структурні дефекти, зворотний струм.

Litvinenko V. M. Development of a hetering method using a proprietary heter in silicon diode technology

Varicaps are semiconductor diodes that are widely used in radio electronics as a variable capacitance, the value of which is controlled by voltage. Varicaps are included in the circuits of radio receivers and wireless modules for data transmission, used in devices where frequency-dependent circuits are involved. The operation of the varicap is relevant when adjusting the frequency of nodes in electrical equipment. Also, varicaps are used in frequency-setting circuits, as they allow you to quickly and easily change the operating frequency.

However, it should be noted that the cost of varicaps remains relatively high, which is due to the low output of suitable devices. This is explained by the high level of reverse currents and low breakdown voltages of varicaps, which is determined by the significant dependence of the reverse characteristics of varicaps on the density of structural defects and heavy metal impurities in their active areas. The work is devoted to elucidating the causes and mechanisms of the degradation of the reverse characteristics of silicon varicaps with an ohmic contact based on nickel in the process of annealing the nickel film during the formation of the ohmic contact and determining the possibility of applying heterization operations to prevent the degradation of the reverse characteristics of the varicaps and increase the output of suitable devices. Conducted experimental studies showed that the reason for the degradation of the reverse characteristics of

varicaps when forming an ohmic contact based on nickel is the penetration during the annealing of the nickel film of excess nickel atoms that were not involved in the formed NiSi silicide into the region of the volume charge of the p-n junction. The proposed technology for manufacturing varicap structures with ohmic contact based on nickel using heterization of excess nickel atoms by conducting additional low-temperature annealing of varicap structures using a ready-made «own getter» – Si – NiSi interface is considered in detail. It is shown that the developed technology for manufacturing varicap structures with the use of heterizing allows to clean the active regions of varicaps from nickel atoms, which ensures a significant reduction in the level of reverse currents of devices and an increase in the output of suitable devices.

Key words: *nickel atoms, ohmic contact, heterization, varicap, structural defects, reverse current.*

Постановка проблеми. В технології кремнієвих діодів для виготовлення омичного контакту широко використовується нікель. У порівнянні з іншими металами (алюміній, молібден), нікель добре змочується припоєм і допускає приєднання провідників пайкою, утворює з кремнієм силіциди, стабільні в широкому діапазоні температур, допускає електролітичне формування локальних контактів. Перечисленні переваги дають можливість застосовувати простіші методи складання напівпровідникових приладів, виключити з технологічного процесу операції фотолітографії по металізації і підвищити, таким чином, ефективність виробництва приладів, понизити їх собівартість. З іншого боку використання нікелю в якості омичного контакту викликає проблеми, пов'язані з деградацією зворотної гілки ВАХ варикапів в процесі формування контакту. Як показали дослідження, основною причиною високого рівня зворотних струмів діодів являються структурні дефекти і домішки важких металів в активних областях діодів [1, 2]. З метою запобігання утворення структурних дефектів в кремнії та зменшення щільності уже утворених дефектів застосовуються різноманітні методи гетерування [2 – 4]. Але, як показала практика, використання операцій гетерування на початкових стадіях виготовлення діода не дозволяють повністю позбутися структурних дефектів і суттєво збільшити відсоток виходу придатних діодів. Зазвичай, біля 10% діодних структур, мають збільшені рівні зворотних струмів.

Метою даної роботи є дослідження причин деградації зворотних характеристик діода в процесі формування нікелевого омичного контакту, а також можливості застосування гетерування з використанням «власного» гетера для поліпшення його зворотних характеристик та підвищення виходу придатних приладів.

Експериментальні зразки. Досліджувані діодні структури виготовлялися за стандартною планарно-епітаксialною технологією [5] на легованих фосфором кремнієвих епітаксialних структурах n-типу провідності з питомим опором $1,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і товщиною 12 мкм, вирощених на кремнієвій підкладці, орієнтованій в кристаліграфічному напрямку (111). Для виготовлення діодних структур проводилися такі основні технологічні операції: – термічне окислення пластин за температури $T = 1050^\circ\text{C}$ з наступним чергуванням циклів окислювального середовища: сухий O_2 (15 хв) – пари води (100 хв) – сухий O_2 (20 хв) з послідовним відпадом в середовищі аргону при температурі процесу окислення; – (I) фотолітографія для відкриття вікон у шарі діоксиду кремнію під дифузію бору; – (I) загонка бору методом відкритої труби з джерела домішки B_2O_3 за температури 1100°C протягом 35 хв у суміші аргону (90 л/год) і сухого кисню (3 л/год); – видалення боросилікатного скла в розчині плавикової кислоти; – розгонку бору за температури 1150°C з наступним чергуванням циклів: розгонка в середовищі сухого кисню (15 хв) – розгонка в середовищі вологого кисню (5 год) – розгонка в середовищі сухого кисню (30 хв); – (II) фотолітографія для відкриття вікон у шарі діоксиду

кремнію для проведення загонки бору; – (II) загонка бору за температури 1050°C протягом 25 хв у суміші аргону (100 л/год) і кисню (5 л/год); – видалення шару боросилікатного скла з використанням розчину плавикової кислоти; – шліфування тильної сторони пластин до товщини 190-200мкм; – формування омічних контактів: хімічне осадження нікелю (Ni) з двох сторін пластини з подальшим відпалом плівки нікелю за температури 700°C у середовищі аргону (180 л/год) протягом 25 хв (в результаті взаємодії Ni з Si в процесі відпалу утворюється силіцид нікелю NiSi). Осаджена плівка нікелю має товщину порядку 1мкм.

Примітка. II загонка бору проводиться з метою ліквідації структурних дефектів, типу окислювальних дефектів упакування (ОДУ), в активних областях діодних структур. Застосування цього методу гетерування в технології діодів з омічним контактом на основі нікелю докладно розглянуто в роботі [6].

Дослідження структурних дефектів. Для виявлення причин низького відсотка виходу придатних діодів були проведені металографічні дослідження. Виявлення структурних дефектів проводили з використанням травника Сіртла. Вид структурних дефектів і їх щільність оцінювалися за допомогою металографічного мікроскопа METAM-P1.

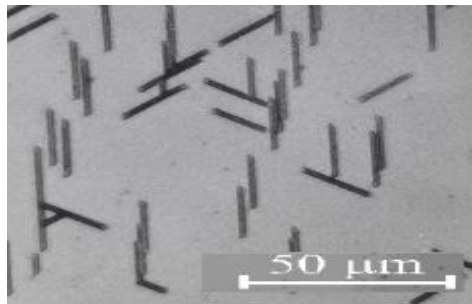


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні епітаксильної структури після термічного окислення і проведення селективного травлення

На пластинах після проведення технологічної операції «термічне окислення» були виявлені окислювальні дефекти упакування (ОДУ) щільністю до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, при цьому час травлення структур у травнику Сіртла склав 20 с (рис. 1).

Вибір технології гетерування. Для запобігання утворенню та ліквідації структурних дефектів у структурах кремнієвих діодів, зазвичай, застосовують гетерування – технологічний процес, що широко використовується у сучасному виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних схем, які виготовляються на основі кремнію. З метою одержання високої ефективності гетерування дефектів необхідно забезпечити високу рухливість точкових дефектів в напівпровідниковому матеріалі, тому будь – який метод гетерування включає термообробку, температура і тривалість якої повинні бути достатні для дифузії домішок з областей формування приладів в область гетера [2]. Гетерування дозволяє накопичувати небажані домішки в неробочих ділянках пластин і повністю ліквідувати структурні дефекти або значно зменшити щільність дефектів в їх активних областях. Існують різні методи гетерування, які відрізняються: місцем розміщення гетера, гетеруючою фазою та способом створення гетера.

При виготовленні досліджуваного діода за базовою технологією з метою ліквідації ОДУ застосовується метод гетерування шляхом проведення додаткової

дифузії бору в робочу сторону пластин після розгонки бору (див. розділ «Експериментальні зразки», технологічна операція: «П загонка бору») [6]. Проведені перед формуванням омичних контактів металографічні дослідження на варикапних структурах, що виготовлені із застосуванням додаткової дифузії бору, показали відсутність в них окислювальних дефектів упакування (рис. 2). Також, слід відмітити, що використання додаткової дифузії бору дало можливість підвищити вихід придатних діодних структур на 12-16%. Але, як показали дослідження, незважаючи на відсутність ОДУ, процес формування нікелевого омичного контакту негативно впливає на вихід придатних діодних структур, тобто призводить до його зниження на операції контролю варикапних структур за зворотним струмом.

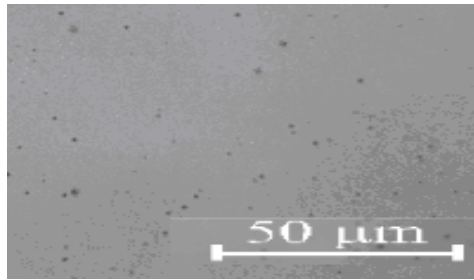


Рис. 2. Поверхня варикапної структури, виготовленої з використанням гетерування, перед хімічним осадженням нікелю

Для підтвердження того факту, що за збільшення рівня зворотних струмів відповідальний нікель, на діодних структурах, відбракованих за контролем зворотного струму, було проведено дослідження енергетичного спектру носіїв заряду методом нестаціонарної смісної спектроскопії глибоких рівнів (DLTS) [7], яке показало наявність глибоких центрів в забороненій зоні кремнію, які відповідають нікелю. Вплив процесу формування нікелевого омичного контакту на рівень зворотних струмів варикапу при відсутності ОДУ можна представити наступним чином. Відомо [8], що при термічному відпалі кремнієвих пластин з нанесеною плівкою нікелю утворюються силіциди. В загальному випадку, в залежності від температури відпалу, мають місце послідовні стадії зростання трьох фаз силіцидів: Ni_2Si , $NiSi$ і $NiSi_2$. Процес відпалу плівки нікелю і зростання силіциду нікелю супроводжуються відривом атомів кремнію від поверхні і генерацією вакансій на кордоні розділу кремній – силіцид. Тому в процесі відпалу плівки нікелю ($T=700^\circ C$) і зростання силіциду нікелю на кордоні розділу кремній силіцид підтримується висока концентрація вакансій. Не всі атоми нікелю можуть бути задіяні в утворені силіциду нікелю $NiSi$, що є кінцевою фазою відпалу плівки нікелю в атмосфері аргону у діапазоні температур $350-750^\circ C$ [27]. Значна кількість надлишкових атомів нікелю, які не були задіяні в утворені силіциду $NiSi$, з урахуванням високої концентрації вакансій, знаходяться в узлах кристалічної структури кремнію біля кордону розділу $Si - NiSi$. Поява надлишкових атомів нікелю і рівень їх концентрації можуть залежати від концентрації точкових дефектів (типу дефектів за Френкелем), під осадженою плівкою нікелю, механічних напружень на кордоні $Si - NiSi$, флуктуації товщини осадженої плівки нікелю по площі пластини та між окремими процесами осадження плівки нікелю тощо. В процесі зростання силіциду нікелю надлишкові атоми нікелю переходять із вузлів кристалічної решітки кремнію в міжвузля і по ним дифундують в область об'ємного заряду p^+-n

переходу, де за рахунок високої концентрації вакансій знову переходять в узли кристалічної решітки кремнію і стають електрично активними. Вплив нікеля на зворотний струм р-n переходу пов'язаний з утворенням ним в забороненій зоні кремнію двох акцепторних рівнів, які викликають додаткову генерацію носіїв струму в області об'ємного заряду р-n переходу [9].

Для вирішення проблеми деградації зворотних характеристик варикапа в процесі формування омичного контакту на основі нікелю були випробувані декілька методів низькотемпературного гетерування дефектів (методи гетерування з використанням високотемпературного відпалу застосувати в нашому випадку неможливо із-за деградації деяких параметрів варикапу, порушення структури омичного контакту, тощо). На основі аналізу проведених експериментальних досліджень, був запропонований в якості гетеруючого процесу додатковий відпал пластин, який проводиться після завершення формування омичного контакту на основі нікелю, з наступними допустимими межами режимів відпалу: $T=260-360^{\circ}\text{C}$ протягом 25-60хв; атмосфера проведення відпалу: аргон. При цьому в якості уже готового «власного гетера» використовується кордон розділу Si – NiSi.

Для випробування запропонованої технології виготовлення структур варикапа були сформовані дослідні партії, кожна з яких ділилася на дві частини: одна частина партії була виготовлена за базовою технологією, інша частина – за розробленою технологією з використанням низькотемпературного гетерування. Додатковий відпал пластин після закінчення формування нікелевого омичного контакту проводився за температури 300°C протягом 45 хв у атмосфері аргону (150 л/год).

Ефективність використання низькотемпературного відпалу оцінювалася за відсотком виходу придатних діодних структур за контролем зворотного струму ($I_{зв}$). Критерій придатності: $I_{зв} \leq 0,5$ мкА при зворотній напрузі 40 В.

Таблиця 1

**Порівняльні характеристики базової і розробленої технології
за значенням зворотного струму**

Технологія виготовлення діодних структур	Номер партії пластин	Вихід придатних діодних структур за значенням зворотного струму, %
Базова (без використання додаткового відпалу)	1	82,6
	2	84,9
	3	87,5
Розроблена (з додатковим відпалом в атмосфері аргону за температури 300°C протягом 45 хв)	4	91,8
	5	92,3
	6	93,7

У таблиці 1 наведені порівняльні результати розбраковки за зворотним струмом діодних структур, що виготовлені за базовою (партії № 1-3) і розробленою (партії № 4-6) технологіями. Видно, що використання запропонованої технології дає можливість підвищити вихід придатних діодних структур у середньому на 7,6%.

Зворотні ВАХ досліджуваних діодних структур, виготовлених з використанням низькотемпературного гетерування (крива 2 на рис. 3), є типовою для кремнієвого діода, в активних областях якого відсутні структурні дефекти та небажані домішки. І навпаки, діодна структура, виготовлена за базовою технологією, має

так звану «м'яку» ВАХ (крива 1), вигляд якої може вказувати на наявність в активних областях діода домішок важких металів.

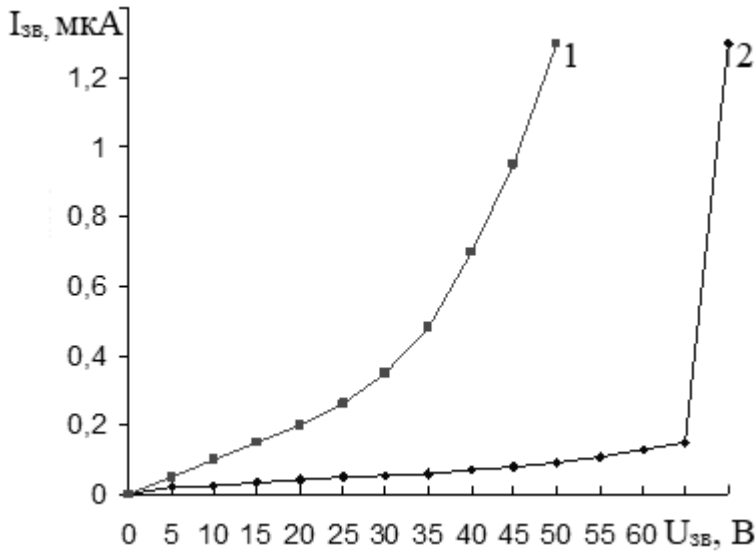


Рис. 3. Типові зворотні ВАХ діодних структур, виготовлених за базовою технологією (1) та з використанням низькотемпературного гетерування (2)

З порівняння кривих 1 і 2 видно, що діодні структури, виготовлені за базовою технологією (крива 1), мають рівень зворотних струмів при $U_{зв} = 40\text{В}$ у порівнянні з діодними структурами, виготовленими з використанням низькотемпературного гетерування (крива 2) вищий приблизно в 9 разів.

Вплив проведеного додаткового відпалу діодних структур після закінчення формування нікелевого омичного контакту в середовищі аргону на параметри діода можна пояснити наступним чином. Додатковий відпал проводиться після завершення формування силіциду нікелю NiSi, тому не супроводжується додатковою генерацією вакансій. При порівняно низькій температурі відпалу ($T=300^\circ\text{C}$) суттєво знижується гранична розчинність міжвузольних атомів нікелю і рівноважна концентрація вакансій в p^+ – області діодів. Кордон розділу Si – NiSi слугує стоком (гетером) для атомів нікелю і надлишкові атоми нікелю переходять з вузлів в міжвузля і по ним дифундують до області гетера і, таким чином, видаляються з області об'ємного заряду p^+ – n переходу (тут треба врахувати, що нікель має в кремнії високий коефіцієнт дифузії, який перевищує на декілька порядків коефіцієнт дифузії в кремнії атомів легуючих домішок, таких як бор і фосфор).

Висновки. Спираючись на проведені експериментальні дослідження можна зробити висновок, що причина деградації зворотних характеристик діодних структур в процесі формування омичного контакту на основі нікелю при відсутності структурних дефектів, типу ОДУ, в активних областях діода пов'язана з проникненням надлишкових атомів нікелю, що не були задіяні в утворенні силіциду нікелю NiSi, в область об'ємного заряду p^+ – n переходу. Застосування розробленої технології виготовлення структур діодів з використанням гетерування за допомогою

проведення низькотемпературного відпалу діодних структур в атмосфері аргону після завершення формування омичного контакту на основі нікелю дозволяє вивести з області об'ємного заряду p^+ – n переходу атоми нікелю, у результаті чого знижується рівень зворотних струмів діодів і, як наслідок, підвищується відсоток виходу придатних приладів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Meda L., Gerofolini G.F., Queirodo Gr. Impurities and defects in silicon single crystal // *Progress Crystal Growth and Characterization*, 1987. Vol. 15. № 2. P. 97-131.
2. Ravi K.V. Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon. John Wiley & Sons, New York, 1981. 379 p.
3. Lecrosnier D., Paugam J., Richou F. et al. Influence of phosphorus-induced point defects on a gold- gettering mechanism in silicon // *J. Appl. Phys.*, 1980. Vol. 51. № 2. P. 1036-1040.
4. Литвиненко В.М., Богач М.В. Моделювання процесів гетерування швидко-дифундуючих домішок в технології діодів Шоттки. Вісник ХНТУ, 2019. Т.68. № 1. С. 25-33.
5. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки. Навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2010. 224 с.
6. Литвиненко В.М., Волос О.О., Шутов С.В., Самойлов М.О. Оптимізація технології виготовлення варикапів з омичними контактами на основі Ni та Al // *Біомедична інженерія та електроніка*. № 5, 2017. С. 120-131.
7. Мельник П.І., Новосядлий С.П., Бережанський В.М., Вівчарук В.М. Спектрометрія в субмікронній технології VIS // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2007. Т. 8. № 4. С. 791-800.
8. Murarka S.P. Silicides for VLSI Applications. Academic Press. 1983. 200 p.
9. Milnes A. G. Deep Impurities In Semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 1973. 526 p.

REFERENCES:

1. Meda L., Gerofolini G.F., Queirodo Gr. (1987) Impurities and defects in silicon single crystal // *Progress Crystal Growth and Characterization*, 15(2), 97-131.
2. Ravi K.V. (1981) Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon. John Wiley & Sons, New York, 379 p.
3. Lecrosnier D., Paugam J., Richou F. et al. (1980) Influence of phosphorus-induced point defects on a gold- gettering mechanism in silicon // *J. Appl. Phys*, 51(2), 1036-1040.
4. Litvinenko V. N., Bohach N. V. (2019) Modeling of heterization processes of fast-diffusing impurities in Schottky diode technology. *Visnyk of KhNTU*, iss. 68(1), pp. 25–33. [in Ukrainian]
5. Pavlov S. M. (2010) Fundamentals of microelectronics. Tutorial. Vinnytsia: VNTU, 224p. [in Ukrainian]
6. Litvinenko V. N., Volos O.O., Shutov S.V., Samoilov M.O. (2017) Optimization of the manufacturing technology of varicaps with ohmic contacts based on Ni and Al // *Biomedical engineering and electronics*, iss. 5, pp.120-131. [in Ukrainian]
7. Melnyk P.I., Novosyadlyi S.P., Berezhanskyi V.M., Vivcharuk V.M. (2007) Spectrometry in submicron VIS technology // *Physics and chemistry of solid state*, vol. 8, iss. 3, pp. 791–800. [in Ukrainian]
8. Murarka S.P. (1983) Silicides for VLSI Applications. Academic Press, 200 p.
9. Milnes A. G. (1973) Deep Impurities In Semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 526 p.