

В. М. ЛИТВИНЕНКО

кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри гідротехнічного будівництва, водної та електричної інженерії
Херсонський державний аграрно-економічний університет
ORCID: 0000-0002-9425-5551

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ПАРАМЕТРИ ДІОДІВ З НІКЕЛЕВИМ КОНТАКТОМ

Поряд із алюмінієм для металізації кремнієвих діодів використовують нікель. На відміну від алюмінію, нікель добре змочується припоєм і допускає приєднання провідників пайкою, утворює з кремнієм силіциди, стабільні в широкому діапазоні температур, допускає електролітичне формування локальних контактів. Ці переваги дозволяють використовувати простіші методи складання діодів, виключити з технологічного процесу операції фотолітографії з металізації і підвищити, таким чином, ефективність виробництва приладів, знизити їхню собівартість. Але, як показала практика, використання нікелю для створення омичних контактів пов'язане з його негативним впливом на зворотну гілку вольт-амперної характеристики діода. Негативний вплив нікелю на параметри діодів проявляється особливо інтенсивно при наявності структурних дефектів в кремнії. Встановлено, що причиною деградації зворотної гілки вольт-амперної характеристики діода з нікелевим омичним контактом являються окислювальні дефекти упакування, що утворюються в кремнії в процесі проведення технологічної операції «Термічне окислення». З метою запобігання утворенню структурних дефектів в кремнії необхідно було вибрати ефективний метод гетерування. Оскільки окислювальні дефекти упакування утворюються в кремнії, починаючи з першої високотемпературної операції – термічного окислення пластин, тому очевидно, слід використовувати гетерування уже на самому початку технологічного маршруту виготовлення діода. Проведені дослідження показали, що найбільш ефективним методом запобігання утворенню структурних дефектів в епітаксialьних шарах являється створення гетеруючої області на зворотному боці підкладки за допомогою проведення в неї дифузії фосфору за температури 1100°C на протязі 60 хв перед технологічною операцією «Термічне окислення». Наведено експериментальні результати дослідження впливу на зворотну характеристику варикапа процесу гетерування, а також проаналізовано можливі механізми цього впливу. Показана ефективність запропонованої технології з використанням гетерування щодо зниження рівня зворотних струмів і підвищення виходу придатних приладів.

Ключові слова: діод, гетерування, окислювальні дефекти упакування, зворотний струм, атоми нікелю, домішки.

V. M. LITVYNENKO

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Hydraulic Construction,
Water and Electrical Engineering
Kherson State Agrarian and Economic University
ORCID: 0000-0002-9425-5551

STUDY OF THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PARAMETERS OF DIODES WITH NICKEL CONTACT

Along with aluminum, nickel is used for the metallization of silicon diodes. Unlike aluminum, nickel is well wetted by solder and allows conductors to be connected by soldering, forms silicides with silicon that are stable over a wide temperature range, and allows electrolytic formation of local contacts. These advantages make it possible to use simpler methods of assembly of diodes, to exclude metallization photolithography operations from the technological process and, thus, to increase the efficiency of device production and reduce their cost price. But, as practice has shown, the use of nickel to create ohmic contacts is associated with its negative effect on the reverse branch of the diode's current-voltage characteristic. The negative effect of nickel on the parameters of diodes is especially intense in the presence of structural defects in silicon. It was established that the reason for the degradation of the reverse branch of the current-voltage characteristic of a diode with a nickel ohmic contact is the oxidation defects of the packaging, which are formed in silicon during the technological operation "Thermal oxidation". In order to prevent the formation of structural defects in silicon, it was necessary to choose an effective heterization method. Since oxidation packing defects are formed in silicon, starting with the first high-temperature operation – thermal oxidation of the plates, it is obvious that heterization should be used at the very beginning of the diode manufacturing process. The conducted studies showed that the most effective method of preventing the formation of structural defects in epitaxial layers is the creation of a heterogenous region on the

reverse side of the substrate by means of phosphorus diffusion into it at a temperature of 1100°C for 60 minutes before the technological operation "Thermal oxidation". The experimental results of the study of the influence on the inverse characteristic of the varicap of the heterogeneity process are given, and the possible mechanisms of this influence are also analyzed. The effectiveness of the proposed technology with the use of heterizing in reducing the level of reverse currents and increasing the output of suitable devices is shown.

Key words: diode, heterization, oxidation packing defects, reverse current, nickel atoms, impurities.

Постановка проблеми

Нікель широко використовується в технології напівпровідникових приладів для виготовлення омичних контактів. Застосування нікелю в якості матеріалу омичних контактів викликає проблеми, пов'язані з деградацією зворотної гілки вольт-амперних характеристик (ВАХ) приладів в процесі формування контакту. Причиною низького виходу діодів являється суттєвий вплив на їх зворотні характеристики структурних дефектів і сторонніх домішок [1; 2]. Серед структурних дефектів, що утворюються в активних областях діодних структур в процесі проведення високотемпературних операцій в першу чергу, слід відмітити окислювальні дефекти упакування (ОДУ) [2]. В діодах на основі кремнію, домішки важких металів, в тому числі і атоми нікелю, прискорюючись вздовж структурних дефектів, проникають в область просторового заряду р-n переходу, де створюють в забороненій зоні кремнію глибокі рівні, через які відбувається додаткова генерація носіїв заряду, що призводить до збільшення рівня зворотних струмів діода. Для зменшення щільності або повної ліквідації структурних дефектів в кремнії використовуються різні методи гетерування [3; 4], але, як показала практика, багато з них виявляються малоефективними для зниження рівня зворотного струму діодів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Досліджуючи утворення інверсійних шарів на межі поділу Si-SiO₂ в технології виготовлення кремнієвих фотоприймачів, було виявлено деяку динаміку руху дислокацій після ізотермічних відпалів, яка була відсутня в зразках без інверсії [5]. Після селективного травлення зразків з інверсійними шарами спостерігалась локалізація дислокацій по периферії фоточутливих елементів із скупченням на поверхні охоронних кілець чи інших елементів топології p⁺-типу поза фоточутливими елементами. Це свідчило про рух дислокацій по поверхні структур Si-SiO₂ з інверсійних шарів в напрямку периферії кристала під час ізотермічного відпалу, що сприяло значному зниженню густини структурних дефектів в фоточутливому елементі. Описане явище можна використовувати для отримання високолегованих бездефектних кремнієвих структур, оскільки наявність дислокацій чи інших порушень кристалічної ґратки негативно впливають на параметри виробів.

Для отримання кремнієвих приладових структур підвищеної якості автори роботи [6] пропонують перед осадженням матеріалів, які формують епітаксціальний шар на кремнієвій підкладці, проводити високотемпературний відпал підкладки, під час якого відбувається випарювання домішки з поверхні підкладки та її перерозподіл. Отже, епітаксціальний шар осаджується на якісно підготовлену підкладку, з якої видалені неконтрольовані домішки. Під час дослідження профілів розподілу домішки в кремнієвій приладовій структурі авторами експериментально встановлено, що розподіл легуючої домішки здійснюється у поверхневому шарі товщиною від 0 до 80 мкм. При збільшенні тривалості осадження та травлення півки процес легування відбувається більш інтенсивно. Відстань, що відлічується від межі розділу «кристал-газова фаза» та яка дорівнює 20 мкм, характеризується більшою недостатністю легуючої домішки.

В роботі [7] представлено оптичний метод дослідження дислокацій в кристалах кремнію за допомогою моделювання процесу розпізнавання об'єктів. Запропонований метод дослідження дозволяє:

- уточнювати форми дефектів;
- визначати їх розташування в кристалі;
- визначати просторові характеристики дефектів;
- формувати розподіл дефектів за розмірами.

Запропонований метод дає можливість врахувати вплив процесів дифузії та самодифузії домішок, процесів дефектоутворення в напівпровідниках на електричні параметри напівпровідникових приладів.

Авторами [8] розроблена модель системи живлення на кремнієвих сонячних елементах. Вона може бути заряджена від електромережі, а вбудовані кремнієві сонячні елементи сприяють підтримці максимального рівня заряду акумуляторної батареї і складається з зарядного пристрою та перетворювача. Мікроконтролер MСР73831 виконує роль зарядного пристрою. Ця мікросхема є лінійним контролером управління заряду Li-Po акумуляторної батареї. Контролер має можливість заряджати акумуляторну батарею до 5 В у повністю безпечному режимі. До мікросхеми підключено індикатор, який буде горіти протягом усього процесу заряду. Як перетворювач, запропонована мікросхема LT1302-5, що підвищує напругу акумуляторної батареї від 4 В до 5 В. Її вхідна напруга може бути від 2 В. Переваги такої системи полягають у збереженні внутрішнього та навколишнього середовища, оскільки вони не виділяють шкідливих речовин при експлуатації.

Формулювання мети дослідження

Метою даної роботи є дослідження впливу структурних дефектів на рівень зворотного струму діода з нікелевим омичним контактом і можливості застосування гетерування для поліпшення зворотних характеристик діода і підвищення виходу придатних приладів.

Викладення основного матеріалу дослідження

Експериментальні зразки. Досліджувані діодні структури виготовлялися за стандартною планарно-епітаксіальною технологією [9] на легованих фосфором кремнієвих епітаксіальних структурах n-типу провідності з питомим опором 2 Ом·см і товщиною 10 мкм, вирощених на кремнієвій підкладці, орієнтованій в кристалографічному напрямку (111). Для виготовлення діодних структур проводилися наступні основні технологічні операції: термічне окислення пластин за температури 1050°C з наступним чергуванням циклів: окислення в сухому кисні (15 хвилин) – окислення у вологому кисні (150 хвилин) – окислення в сухому кисні (15 хвилин); I фотолітографія для розкриття вікон у шарі діоксиду кремнію під дифузію бору; загонка бору методом відкритої труби з джерела домішки В₂О₃ за температури 1100°C протягом 25 хвилин в суміші аргону (60 л/год) і сухого кисню (3 л/год); видалення боросилікатного скла в розчині плавикової кислоти; розгонка бору за температури 1150°C в середовищі сухого кисню (50 л/год) протягом 5 год; II фотолітографія для розкриття вікон в шарі діоксиду кремнію для створення омичних контактів; формування омичних контактів: хімічне осадження нікелю з двох сторін пластини з подальшим відпалом плівки нікелю за температури 700°C у середовищі аргону (150 л/год) протягом 30 хв, проведення другої стадії хімічного осадження Ni, нанесення шару Au на обидві сторони пластини методом гальванічного осадження.

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 МЕТАМ-Р1. На кремнієвих пластинках після проведення технологічної операції «Термічне окислення» були виявлені окислювальні дефекти упакування щільністю до $8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, при цьому час травлення структур у травнику Сіртла склав 20 с (рис. 1).



Рис. 1. Мікрофотографія поверхні епітаксіальної структури після термічного окислення і проведення селективного травлення. Збільшення 535^x

На відбракованих на контролі рівня зворотних струмів діодних структур зі сформованими нікелевими омичними контактами були виявлені ОДУ, декоровані нікелем щільністю до $6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, при цьому час травлення структур у травнику Сіртла склав 60 с (рис. 2).

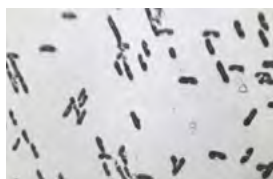


Рис. 2. Мікрофотографія поверхні кремнієвої пластини зі сформованими діодними структурами після відпалу плівки нікелю і проведення селективного травлення. Збільшення 507^x

Механізм впливу ОДУ на зворотні характеристики досліджуваних діодних структур можна пояснити в такий спосіб. Наявність високої щільності ОДУ в кремнії ($8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$) приводить до істотного збільшення коефіцієнта дифузії нікелю уздовж дефектів і нагромадженню його в області просторового заряду p^+-n переходу. При такій високій щільності дефектів зони їхніх пружних напружень перекриваються, тому що одиничні ОДУ оточені зоною механічних напруг діаметром близько 50 мкм [2]. Наявність механічних напруг приводить до збільшення граничної розчинності нікелю в кремнії в області об'ємного заряду p^+-n переходу. У результаті цього, а також через зростання коефіцієнта дифузії нікелю в кремнії уздовж структурних дефектів, відбувається значне збільшення дифузійного потоку атомів нікелю в область p^+-n переходу. Вплив нікелю на зворотні ВАХ діодів пояснюється тим, що нікель утворює у забороненій зоні кремнію два акцепторні рівні, через які відбувається додаткова генерація носіїв струму в області просторового заряду p^+-n переходу [10].

Вибір технології гетерування. Для запобігання утворенню ОДУ, які були виявлені в епітаксіальних структурах після термічного окислення пластин, необхідно було вибрати ефективний метод гетерування – технологічний процес видалення і дезактивації структурних дефектів. Так як ОДУ утворюються в кремнії, починаючи з першої високотемпературної операції – термічного окислення пластин, тому очевидно, слід використовувати гетерування уже на самому початку технологічного маршруту виготовлення діода. Проведені дослідження показали, що найбільш ефективним методом запобігання утворенню структурних дефектів в епітаксіальних шарах являється створення гетеруючої області на зворотному боці підкладки за допомогою проведення в неї дифузії фосфору методом відкритої труби з твердого джерела P_2O_5 за температури $1100^\circ C$ в суміші азоту (100 л/год) і сухого кисню (5 л/год) на протязі 60 хв.

Дослідження ефективності розробленої технології. Для випробування запропонованого способу виготовлення структур діода з нікелевим омичним контактом були сформовані експериментальні партії, кожна з яких ділилася на дві частини: одна частина партії була виготовлена відомим способом, інша – запропонованим способом з використанням гетерування. Ефективність використання запропонованого способу виготовлення діода оцінювалася за відсотком виходу придатних діодних структур при їх контролі за рівнем зворотних струмів ($I_{зв}$). Критерій придатності: $I_{зв} \leq 0,5$ мкА при зворотній напрузі 45 В.

Таблиця 1

Спосіб виготовлення структур діода	Номер експериментальної партії	Вихід придатних діодних структур за значенням рівня їх зворотних струмів, %
Запропонований спосіб виготовлення	1	94
	2	92
	3	93
Відомий спосіб виготовлення	4	82
	5	81
	6	83

У таблиці 1 наведені порівняльні результати розбраковки за зворотним струмом діодних структур, що виготовлені за базовою (партії № 4–6) і за розробленою (партії № 1–3) технологіями. Видно, що використання запропонованої технології дає можливість підвищити вихід придатних діодних структур у середньому на 11%. При цьому діодні структури, виготовлені запропонованим способом, мали рівень зворотних струмів в 7–9 разів нижчий у порівнянні з діодними структурами, виготовленими відомим способом. Отже, використання запропонованого способу виготовлення структур діода з нікелевим омичним контактом дозволяє суттєво підвищити вихід придатних діодних структур на контролі рівня їх зворотних струмів, істотно знизивши при цьому рівень зворотних струмів діодів.

Проведені після II фотолітографії металографічні дослідження на структурах діодів, виготовлених із застосуванням гетерування, показали відсутність в них ОДУ.

На рис. 3 приведені зворотні ВАХ діодних структур, виготовлених за базовою технологією та за технологією з використанням гетерування. Видно, що діодна структура, виготовлена з використанням гетерування має ВАХ (крива 2) типову для кремнієвого діода при відсутності в його активних областях структурних дефектів та небажаних домішок. 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 структурних дефектів і домішок металів.

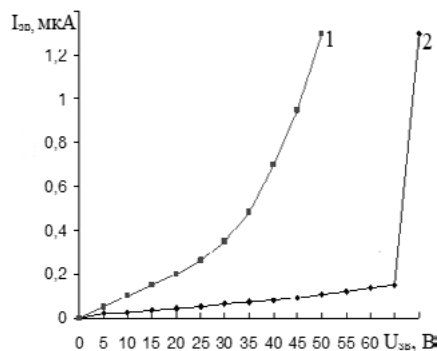


Рис. 3. Зворотні ВАХ діодних структур: 1 – діодна структура, виготовлена за базовою технологією; 2 – діодна структура, виготовлена з використанням гетерування

З порівняння кривих 1 і 2 видно, що діодна структура, виготовлена за базовою технологією (крива 1), має набагато більший рівень зворотних струмів у порівнянні з діодною структурою, виготовленою з використанням гетерування (крива 2).

Проаналізуємо механізми впливу області гетера, створеного дифузією фосфора на зворотній стороні пластини перед технологічною операцією термічного окислення на характеристики діода. В процесі проведення дифузії фосфору на зворотній стороні пластини формується висока щільність дислокацій, які являються стоком для домішок металів. При цьому знешкоджуються зародки ОДУ, які можуть утворюватись в кремнії при вирощуванні злитків і в процесі епітаксії. Це запобігає утворенню ОДУ в процесі термічного окислення пластин та послідовних термічних операцій. Гетеруючий шар на зворотній стороні пластини знешкоджує ОДУ, які все ж утворились в кремнії. Це можна представити наступним чином. Міжвузольні атоми кремнію, які є складовими окислювальних дефектів упакування, дифундують до утвореної області гетера і захоплюються нею. У результаті цього окислювальні дефекти упакування зменшуються в розмірах, або повністю зникають, що дозволяє запобігти деградації зворотної галузі ВАХ діодних структур в процесі їх відпалу (рис. 3).

Висновки

Спираючись на результати проведених експериментальних досліджень, можна зробити висновок, що причиною низького відсотка виходу придатних структур діода з нікелевим омичним контактом при контролюванні рівня його зворотного струму є окислювальні дефекти упакування, які утворюються в активних областях діодів в процесі проведення технологічної операції «Термічне окислення» та інших високотемпературних операцій.

Використання гетера, сформованого на зворотній стороні пластини за допомогою дифузії фосфору, дозволяє запобігти утворенню ОДУ в активних областях діодів, що, в свою чергу, перешкоджає проникненню атомів нікелю в область просторового заряду p^+-n переходу в процесі відпалу плівки нікелю, що забезпечує суттєве зменшення рівня їх зворотних струмів.

Таким чином, розроблена технологія виготовлення структур діода з нікелевим омичним контактом з використанням гетерування дає можливість запобігти утворенню окислювальних дефектів упакування в активних областях діодів і, як наслідок, забезпечує підвищення відсотка 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. Моделирование процессов гетерування швидкодифундуєчих домішок в технології діодів Шоттки. Вісник ХНТУ, 2019. Т.68. №1. С. 25-33.
5. Кукурудзяк М.С. Метод «очищення» поверхні фоточутливих елементів кремнієвих $p-i-n$ фотодіодів від дислокацій // Хімія, фізика та технологія поверхні, 2023. Т. 14. № 2. С. 182–190.
6. Небеснюк О.Ю.1, Солодовник А.І. Дослідження процесу легування з використанням температурних впливів на якість кремнієвих приладових структур // Елементи, прилади та системи електронної техніки: матеріали першої міжнародної наук.-практ. конф., м. Запоріжжя: ЗДІА, 16.листопада 2018 року. Запоріжжя, 2018. С. 40–41.
7. Пятайка М. І., Стрількова Т. О. Дослідження дефектів дислокації в напівпровідникових матеріалах оптичними методами. Приладобудування: стан і перспективи: матеріали XXII Міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 16-17 травня 2023 року. Київ, 2023. С. 45–47.
8. Гребенюк Е.А., Васильєва І.К., Ніконова З.А. Оптимізація способів виготовлення систем живлення на кремнієвих структурах // Елементи, прилади та системи електронної техніки: матеріали першої міжнародної наук.-практ. конф., м. Запоріжжя: ЗДІА, 16.листопада 2018 року. Запоріжжя, 2018. С. 45.
9. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки. Навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2010. 224 с.
10. 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, 68(1), 25–33. [in Ukrainian]

5. Kuzurziak M.S. (2023) The method of "cleaning" the surface of photosensitive elements of silicon p-i-n photodiodes from dislocations // Chemistry, physics and surface technology, vol. 14, no. 2, pp. 182-190. [in Ukrainian]
6. Nebesnyuk O.Yu.1, Solodovnyk A.I. (2018) Study of the alloying process using temperature effects on the quality of silicon device structures // Elements, devices and systems of electronic technology: materials of the first international science and practice. conference, Zaporizhzhia: ZDIA, November 16, 2018. Zaporizhzhia, pp. 40-41. [in Ukrainian]
7. Pyataikina M. I., Strilkova T. O. (2023) Study of dislocation defects in semiconductor materials by optical methods. Instrument building: state and prospects: materials of the XXII International. science and technology conference, Kyiv, May 16-17, 2023, Kyiv, pp. 45-47. [in Ukrainian]
8. Grebenyuk E.A., Vasilyeva I.K., Nikonova Z.A.(2018) Optimization of manufacturing methods of power supply systems based on silicon structures // Elements, devices and systems of electronic technology: materials of the first international science and practice. conference, Zaporizhzhia: ZDIA, November 16, 2018. Zaporizhzhia, p. 45. [in Ukrainian]
9. Pavlov S. M. (2010) Fundamentals of microelectronics. Tutorial. Vinnytsia: VNTU, 224p. [in Ukrainian]
10. Milnes A. G. (1973) Deep Impurities In Semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 526 p.