

УДК 621.383

Полупроводниковые фоточувствительные структуры с фианитом как пассивирующим защитным покрытием

А. Н. Бузынин, Е. Е. Ломонова

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Т. Н. Гришина, Л. А. Косухина, М. С. Сидоров, М. А. Тришенков,

А. Е. Трошков, И. В. Чинарева, С. Н. Якунин

ФГУП «НПО "Орион"» — Государственный научный центр РФ, Москва, Россия

Приведены результаты первых исследований по созданию полупроводниковых фоточувствительных структур на фианите. Отработаны этапы технологии создания полупроводниковых фотоприемников с защитными пленками ZrO_2 (аналогами фианита). На основе измерений пробных образцов показана перспективность использования пленок ZrO_2 для полупроводниковых фотоприемников.

PACS: 85.30.-z

Введение

Дальнейший прогресс в микроэлектронике, как и во многих областях техники, связан с использованием новых материалов, к которым относится фианит, различные аспекты применения которого в микроэлектронике интенсивно исследуются в последние годы [1—5].

Фианитовые технологии открывают новые горизонты и для развития фотоэлектроники. В работе [6] отмечается, что фианит является перспективным материалом, используемым в качестве не только подложек эпитаксиальных структур и изолятора в структурах "полупроводник на изоляторе", но также защитного и стабилизирующего покрытия фотоприемников на основе Ge и тройных соединений. В настоящей статье приведены результаты первых исследований по созданию полупроводниковых фоточувствительных структур на фианите в целях последующего изготовления на таких структурах фотоприемников.

Подложки для нанесения слоев фианита

Были использованы подложки из разных материалов. Первые эксперименты проведены на полированных пластинах кремния дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением ~ 10 Ом·см. Перед нанесением фианита пластины подвергали стандартной химической обработке. Использовали также кремниевые подложки с предварительно нанесенной пиролитически пленкой двуокиси кремния SiO_2 (двуокись кремния используется в настоящее время как защитный слой в технологии германиевых фотоприемников).

Так как особый интерес представляло применение фианита в технологии германиевых фотоприемников, то использовали также германиевые подложки с подслоем SiO_2 .

Способы нанесения

В технологии германия необходимы низкотемпературные (не выше $450^\circ C$) методы нанесения слоев. Для нанесения слоев фианита пригодны как электронно-лучевой и лазерный, так и магнетронный способы нанесения. В наших экспериментах использовался магнетронный способ.

Мишень

Для изготовления мишеней применяли выращенные в Научном центре лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН кристаллы фианита — $(ZrO_2)_{100-x}(Y_2O_3)_x$ с содержанием 15 мольн. % Y_2O_3 . Кристаллы были выращены методом холодного тигля при $3000^\circ C$ на воздухе (мощность ВЧ-нагревателя 160 кВт, частота 1,76 МГц). Максимальный размер кристаллов достигал 60—80 мм в поперечнике и 80—100 мм — в длину. Из кристаллов механическим способом вырезали собственно мишени — шайбы диаметром 70 и толщиной 3 мм. Шайбы подвергали шлифовке и полировке. Параллельно применялись также мишени "чистого" диоксида циркония ZrO_2 (без стабилизирующего окисла Y_2O_3) — материала, по диэлектрическим свойствам близкого к фианиту. Диаметр таких мишеней составлял 206 мм при толщине 6 мм. Первые эксперименты проводили именно с этими мишенями.

Режимы нанесения

Для магнетронного нанесения пленок диоксида циркония использовали вакуумно-напылительную установку Z550 фирмы Leybold Heraeus. В процессе эксперимента регулировались падающая мощность магнетрона, давление аргона, время процесса. Апробировались режимы падающей мощности разряда от 250 до 450 Вт, давления аргона от 10^{-2} до 10^{-1} мбар, времени процесса от 10 до 60 мин. Оптимальными оказались следующие параметры процесса:

мощность магнетрона ~ 400 Вт;
давление аргона $5 \cdot 10^{-2}$ мбар;
время процесса 30—45 мин;
режим статический.

При малой мощности магнетрона плазма неустойчива ("мерцающая"), при более высоких значениях мощности разряда скорость роста увеличивается, однако возможны нарушение поверхностных слоев подложки и крупнозернистость выращиваемой пленки.

Указанное время процесса (30—45 мин) обеспечивало получение однородной по структуре пленки требуемой толщины (~ 2000 Å), равномерной по всей площади подложки. Для выращивания более тонких пленок требуется соответственно меньшее время (так, слои ZrO_2 толщиной ~ 600 Å наносились за время ~ 10—12 мин).

Технологии изготовления фотоструктур

На образцах с пленкой фианита отрабатывались последующие операции, необходимые для изготовления приборных структур: фотолитография, травление, напыление металлических слоев.

Фотолитография

Экспериментально доказана возможность использования в качестве защитной маски при травлении позитивного фоторезиста ФП 91-20-1. Это стандартный фоторезист, применяемый как в кремниевой, так и в германиевой технологии.

Напыление металлических слоев

Доказана возможность использования технологичных напылений металлических слоев, ранее разработанных для системы германий—подслой собственного окисла германия—двуокись кремния. Формирование металлических контактов включает в себя магнетронное напыление пленки титана толщиной 700—800 Å и резистивное напыление золота толщиной 4500 Å при температуре 250 °С. Более высокая твердость фианита (двуокиси циркония) по сравнению с SiO_2 дает существенные преимущества при сборке прибора с использованием метода контактной сварки.

Химическое травление диоксида циркония

Для получения электрического контакта с подложкой необходимо проводить вскрытие окон в двуокиси циркония через защитную маску из фоторезиста.

Проведено опробование двух технологий травления ZrO_2 : плазмохимической и жидкостной химической. К сожалению, плазмохимическое травление ZrO_2 в газах CF_4 , SF_6 и фреон-218 (традиционно используемых в реагентах для травления SiO_2 и Si_3N_4) показали устойчивость пленок диоксида циркония к этим травителям. Поэтому данные травители не могут быть использованы. Необходимо продолжать поиск других газореагентов, прежде всего содержащих хлор (например хладон 12, 13).

Высокая химическая стойкость двуокиси циркония (ZrO_2) определила поиск жидкостных травителей, включающих в свой состав сильные кислоты (HCl , H_2SO_4 и HF). Цирконий относится к химической подгруппе титана Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, поэтому было принято решение апробировать для ZrO_2 травители, аналогичные используемым для травления TiO_2 . Исследование показало, что небольшое количество плавиковой кислоты (HF), входящей в состав травителя, позволяет уверенно стравливать пленку ZrO_2 при комнатной температуре. Состав травителя был оптимизирован для использования указанного выше позитивного фоторезиста в качестве защитной маски при выявлении геометрии рисунка. Окончательная формула травителя для жидкостного травления ZrO_2 со скоростью 0,05—0,1 мкм/мин определена следующей:



Исследование фотоструктур на фианите

Исследование оптических свойств пленок ZrO_2

С помощью эллипсометра исследовались оптические характеристики — коэффициент оптического преломления n , измерялась толщина d пленки. На разных образцах в зависимости от времени выращивания пленки получали экспериментальные значения толщины d пленки ZrO_2 — от 600 до 2100 Å.

Полученные пленки ZrO_2 обладают весьма высоким коэффициентом оптического преломления n . Измеренные значения n на всех образцах лежали в пределах ~ 2—2,1. Это значение соответствует данным литературы [7] и превышает аналогичный коэффициент для SiO_2 , который равен 1,45.

Теоретически при падении излучения из воздуха (вакуума) на прибор можно снизить отражение до нуля, если коэффициент преломления просветляющей пленки соответствует выражению

$$n = \sqrt{n_n},$$

где n_n — коэффициент преломления полупроводника.

Для германия и кремния n_n равно 3,5—4, так что $\sqrt{n_n} \sim 1,9$ —2. Как видим, полученные пленки ZrO_2 практически полностью удовлетворяют по значению n условию идеального просветления как кремниевых, так и германиевых приборов. Кроме того, различие в значениях n пленок SiO_2 и ZrO_2 даст возможность разработчикам обеспечивать просветление в широком оптическом диапазоне при использовании двухслойных просветляющих покрытий $SiO_2 + ZrO_2$.

На кремниевом образце с пленкой ZrO_2 толщиной 1200 Å была снята зависимость коэффициента отражения от длины волны (рис. 1). Минимум поглощения теоретически должен достигаться на длине волны

$$\lambda = 4nd = 4 \cdot 2,1 \cdot 0,12 \approx 1 \text{ мкм.}$$

Как видно из рис. 1, минимум отражения достигается на длине волны $\lambda_{\min} = 0,97$ мкм, так что экспериментальные результаты практически совпадают с теоретическими.

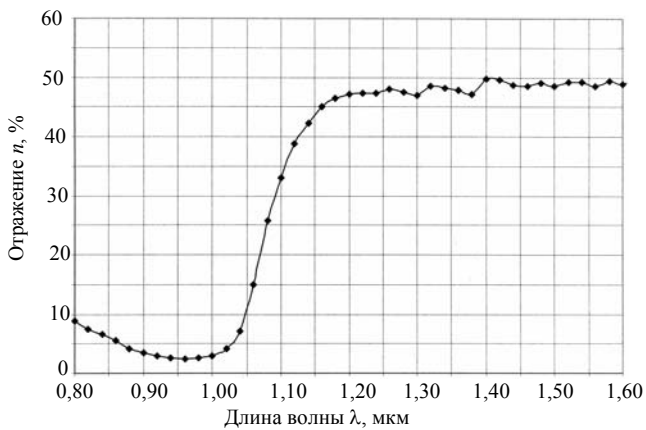


Рис. 1. Зависимости коэффициента отражения от длины волны.

Кремниевый образец. Защитная пленка ZrO_2 — 1200 Å

Как и предполагалось, пленка ZrO_2 обеспечивает высокое качество просветления: на длине волны λ_{\min} потери на отражение не превышают 2—3 %.

Исследование CV-характеристик структуры Si— ZrO_2

Кремниевая подложка была дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом·см. Толщина пленки циркония $d = 2100$ Å.

Для удобства эксперимента на пленку напыляли золотой электрод диаметром 1 мм (площадью $S = 0,78 \cdot 10^{-2}$ см²). Вольт-емкостная характеристика приведена на рис. 2. При больших отрицательных напряжениях на поверхности полупроводника образуется обогащенный дырочный слой, емкость достигает своего максимального значения $C_i = 290$ пФ, соответствующего емкости окисла ZrO_2 .

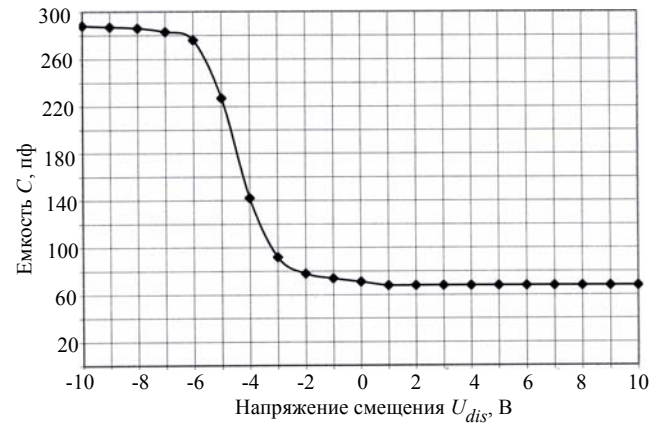


Рис. 2. CV-характеристика образца Si— ZrO_2

Расчет относительной диэлектрической постоянной ϵ для ZrO_2 с помощью емкости C_i приводит к значению:

$$\epsilon = \frac{C_i d}{\epsilon_0 S} = \frac{290 \cdot 10^{-12} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3}}{8,85 \cdot 10^{-14} \cdot 0,78 \cdot 10^{-2}} \approx 9.$$

Как видим, особенностью пленок ZrO_2 (и флюорита) является высокое значение диэлектрической постоянной ϵ , что важно для ряда приборных приложений. Согласно литературным данным, эта постоянная зависит от состава и может достигать еще больших значений. Так, в [7] приведены значения $\epsilon \approx 25$ —30 и даже $\epsilon = 40$.

Важное значение в приборных приложениях имеет плотность поверхностных состояний N_{SS} . Для данной структуры емкость структуры C_{FB} , соответствующая потенциалу плоских зон, равна:

$$C_{FB} = 0,7 C_i = 0,7 \cdot 290 = 200 \text{ пФ.}$$

По графику (см. рис. 2) находим соответствующий этой емкости потенциал плоских зон $U_{FB} = 5,2$ В. Значения C_i , U_{FB} , S дают возможность рассчитать плотность поверхностных состояний N_{SS} :

$$N_{SS} = \frac{|U_{FB}| C_i}{qS} = \frac{5,2 \cdot 290 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}.$$

Это значение свидетельствует, что разработанная технология обеспечивает хорошее качество поверхности: полученное значение N_{SS} близко к приводимому в литературе ($0,5$ — $0,7 \cdot 10^{12}$ см⁻²).

Исследования методом рентгеновской рефлектометрии

Эти исследования, как и исследования с помощью эллипсометра, позволяют прежде всего измерить толщины пленок, причем с весьма высокой точностью $\sim 1\%$.

Кроме того, рентгеновские исследования дают возможность определить плотность пленки и ее однородность.

На трехкристальном рентгеновском спектрометре с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\text{-}\alpha 1$ -излучения снимались угловые зависимости коэффициента зеркального отражения (кривые рентгеновской рефлектометрии — РР). На этой кривой присутствуют толщинные осцилляции, что указывает на наличие резкой границы "пленка—подложка". Вместо монотонного спада угловой зависимости кривой РР наблюдается резкое уменьшение интенсивности отражения в окрестности значений угла, немного большего угла полного внешнего отражения. Это свидетельствует о наличии на поверхности структуры сильного рассеивающего потенциала, вызванного шероховатостью поверхности. Оценочное значение высот шероховатостей составляет $\sim 50 \text{ \AA}$. Толщина пленки и ее плотность определялись по периоду интерференционных осцилляций. Так, толщина пленки одного из образцов составила $d = 729,3 \text{ \AA}$ (измеренное на эллипсометре значение составляло $\sim 690 \text{ \AA}$). Плотность пленки на этом же образце оказалась равной $\rho = 5,56 \text{ г/см}^3$. Несмотря на аморфность (дальний порядок отсутствует), полученная пленка весьма плотная: приведенное значение ρ всего на 4% ниже плотности кристаллического объемного ZrO_2 , у которого $\rho = 5,83 \text{ г/см}^3$.

Исследования на электронном микроскопе

Все образцы исследовались на электронном микроскопе, причем на всех образцах поры в пленке отсутствовали. Так как площадь образцов была порядка $5\text{—}6 \text{ см}^2$, то можно говорить о пористости, по крайней мере, не хуже $0,15\text{—}0,2 \text{ см}^2$. Для сравнения заметим, что пористость пленок SiO_2 в среднем равна $4\text{—}8 \text{ см}^2$. Поэтому можно говорить о качественном превосходстве пленки ZrO_2 перед пленкой SiO_2 как защитного слоя для германиевых приборов: пористость уменьшается на полтора-два порядка.

Электронный микроскоп позволил исследовать морфологию поверхности ZrO_2 . Поверхность на ряде образцов обладала выраженным рельефом с латеральной периодичностью $500\text{—}800 \text{ нм}$. Целесообразно в дальнейших исследованиях уточнить режим нанесения пленок ZrO_2 и флюорита в целях минимизации шероховатостей.

Исследования состава пленки ZrO_2 не выявили включений посторонних элементов.

Изготовление фоточувствительных структур

Разработанные технологические операции и результаты проведенных исследований позволили изготовить германиевые фотодиоды с дополнительной защитной пленкой ZrO_2 , где можно было прежде всего ждать положительного эффекта. Исследования таких фотодиодов показали значительное улучшение их характеристик по сравнению с характеристиками контрольных германиевых фотодиодов с традиционной пленкой SiO_2 (без пленки ZrO_2). Этот комплекс работ подробно описан в [8].

Выводы

1. Отработан режим магнетронного нанесения слоев двуокиси циркония ZrO_2 на кремниевые и германиевые пластины.

2. Отработаны фотолитография, травление и напыление металлических слоев — операции, необходимые для изготовления фоточувствительных приборов со слоями из флюорита или двуокиси циркония.

3. Выполнен комплекс исследований пленок ZrO_2 на эллипсометре, электронном микроскопе, рентгеновском спектрометре, исследованы СВ-характеристики.

4. Полученные пленки ZrO_2 не содержат дополнительных химических элементов, имеют высокую плотность, близкую к плотности объемного ZrO_2 , в этих пленках поры не обнаружены. Пленки обладают высокими значениями диэлектрической постоянной ($\epsilon \sim 9$) и коэффициента оптического преломления ($n \approx 2,1$), имеют допустимую концентрацию поверхностных состояний ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Отмеченные свойства, а также высокие изолирующие и механические свойства указывают на перспективность использования пленок двуокиси циркония и флюорита в новых технологиях фотоприемников.

Литература

1. Golecki I., Manasevit H. M., Moudy L. A., Yang J. J., Mee J. E. Heteroepitaxial Si films on yttria-stabilized, cubic zirconia substrates//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. No 6. P. 501—503.
2. Buzinin A. N., Osiko V. V., Lomonova E. E., Buzinin Yu. N., Usikov A. S. Epitaxial films of GaAs and GaN on flianite substrate//Wide-Bandgap semiconductors for High Power, High Frequency and High Temperature. (Mat. Res. Soc. Simp. Proc. 1998). V. 512. Pittsburg, PA. P. 205—210.

3. Бузынин А. Н., Осико В. В., Воронько Ю. К. и др. Пленки GaN и GaNAs на подложках монокристаллического и пористого Si и GaAs с подслоем флюорита. // Изв. РАН. Сер. физич. 2005. Т. 69. № 4. С. 211—217.

4. Wang S. J., Ong C. K., Xu S. Y. et al. Electrical properties of crystalline YSZ films on silicon as alternative gate dielectrics. // Semicond. Sci. Technol. 2001. V. 16. P. L13—L16.

5. Wang S. J., Ong C. K. Rapid thermal annealing effect on the electrical properties of crystalline YSZ gate dielectrics. // Semiconductor Science and Technology. 2003. V. 18. P. 154157.

6. Бузынин А. Н., Кравченко Н. В., Ломонова, Е. Е. Сидоров М. С., Трищенко М. А., Филачев А. М., Хакуашев П. Е. Перспективы использования флюорита как материала микро- и фотоэлектроники для создания фотоприемников: Докл. на

XX Междунар. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. — М., 2008.

7. Wang S. J. et al. // Semicond. Sci. Technol: Book, 2001. No 16. P. L13—L16.

8. Гришина Т. Н., Кичина Н. Н., Косухина Л. А., Сидоров М. С., Трищенко М. А., Трошков Е. А., Хакуашев П. Е., Хромова Т. А., Чинарева И. В. Фотоэлектрические свойства германиевых фотодиодов со слоями диоксида циркония, нанесенными магнетронным методом: Докл. на XX Междунар. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. — М., 2008.

Статья поступила в редакцию 9 октября 2008 г.

Semiconductor photosensitive structures with cubic zirconia as passivating protective overcoat

A. N. Buzinin, E. E. Lomonova

A. M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

T. N. Grishina, L. A. Kosuhina, M. S. Sidorov, M. A. Trishenkov, A. E. Troshkov,
I. V. Chinareva, S. N. Yakunin

Orion Research-and-Production Association, Moscow, Russia

Within the limits of use the program of cubic zirconia in photoelectronics samples multielement germanium photo diodes with a Gray code have been made. In addition the protective and stabilising covering has been put on device surfaces — a layer of zirconium dioxide — ZrO_2 . Traditionally used low-temperature oxide SiO_2 has certain disadvantage which managed to be eliminated thanks to a new stabilising covering. Comparison germanium devices with traditional oxide SiO_2 and with new oxide ZrO_2 has shown, that use of the last leads to essential advantages.

PACS: 85.30.-z

УДК 621.383.8

Неохлаждаемый матричный приемник ИК-излучения на основе термопневматического микромеханического преобразователя с оптоэлектронной системой считывания

А. В. Гельфанд, А. Г. Паулиш, В. Н. Федоринин

Новосибирский филиал Института физики полупроводников СО РАН "КТИ ПМ",
г. Новосибирск, Россия

Впервые получена и исследована матричная структура 200×200 термопневматических микромеханических преобразователей (ячеек Голея) в составе неохлаждаемого приемника ИК-излучения с оптоэлектронной системой считывания. Элементы диаметром 100 мкм сформированы на подложке ZnSe и заполнены ксеноном. В качестве поглощающего слоя использовались слои SiO_2 с полосой поглощения 8—14 мкм. При использовании оптики $f/1$ температурная чувствительность составляла $0,15 \text{ К/Гц}^{1/2}$; мощность, эквивалентная шуму, $10 \text{ нВт/Гц}^{1/2}$; время срабатывания — менее 30 мс.

PACS: 85.60.-q; 85.85.+j