

УДК 621.315.5

Многоэлементные быстродействующие фотодиоды на основе гетероструктур InGaAs/InP

Д. С. Андреев, Т. Н. Гришина, Н. Б. Залетаев, М. А. Трищенко, И. В. Чинарева

Рассмотрены основные применения матричных InGaAs/InP фотоприемных устройств. Описана технология изготовления матрицы InGaAs/InP фотодиодов. Рассмотрены ключевые операции: плазмохимическое осаждение пленки Si_3N_4 в качестве просветляющего, защитного и маскирующего покрытия, вскрытие активной области и контактных окон в пленке Si_3N_4 , процесс диффузии, процесс напыления металлических контактов. Указаны основные особенности и параметры технологических режимов.

PACS 95.55.Aq

Ключевые слова: матрица, фоточувствительный элемент, гетероэпитаксиальная структура InGaAs/InP, фотолитография, диффузия, плазмохимическое осаждение.

Введение

В последнее десятилетие происходит смена поколений приборов ночного видения (ПНВ). Вместо вакуумных высоковольтных электронно-оптических преобразователей (ЭОП) в них все более широко используются полупроводниковые неохлаждаемые матричные фотоприемные устройства (МФПУ) [1—5]. Ядром МФПУ является матрица фоточувствительных элементов (МФЧЭ) из твердых растворов соединений типа A_3B_5 . Как правило, это *pin*-фотодиоды (ФД) на основе гетеропереходов InGaAs/InP, чувствительные в ориентировочном спектральном диапазоне от 1,0 до 1,7 мкм [6, 7], соответствующем области излучения ночного неба. Число ячеек в современных МФЧЭ достигает 640×480 и более.

Изготовление названных МФПУ и МФЧЭ является современным высокотехнологичным многостадийным процессом, которым в полной мере владеет очень небольшое (не более пяти) число фирм-разработчиков и изготовителей в мире. К ним, в частности, относятся: Indigo Systems (входит в корпорацию FLIR Systems), Sensors Unlimited, Inc. (входит в корпорацию Goodrich) и некоторые другие.

Отечественные технологии изготовления МФЧЭ и МФПУ для ПНВ на сегодня отсутствуют. В дан-

ной статье рассматриваются рациональные технологические подходы к созданию подобной элементной базы.

Технология изготовления матрицы

В основу технологии фотодиодной матрицы на основе гетероструктур положены ранее проведенные в ФГУП «НПО "Орион"» разработки технологии дискретных планарных *pin*-ФД [8] и технологии многоэлементных линеек *pin*-ФД формата 1×128 [9].

Матрицы *pin*-фотодиодов изготавливаются по планарной технологии, представленной на рис. 1.

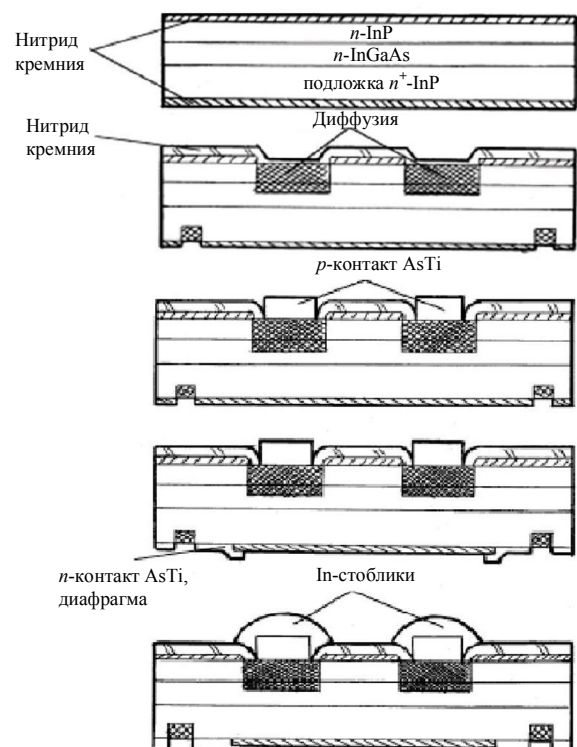


Рис. 1. Технологический маршрут изготовления матрицы

Андреев Дмитрий Сергеевич, инженер-технолог 1-й категории.
 Гришина Татьяна Николаевна, главный специалист.
 Залетаев Николай Борисович, ведущий научный сотрудник.
 Трищенко Михаил Алексеевич, профессор.
 Чинарева Инна Викторовна, ведущий инженер-технолог.
 ФГУП «НПО "Орион"».
 Россия, 111123, Москва, ш. Энтузиастов, 46/2.
 E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2011 г.

© Андреев Д. С., Гришина Т. Н., Залетаев Н. Б.,
 Трищенко М. А., Чинарева И. В., 2012

Пленки Si_3N_4 получены низкотемпературным плазмохимическим осаждением (ПХО). Для вскрытия активной области и контактных окон в пленке нитрида кремния применяется сухое плазмохимическое травление через маску фоторезиста.

Выделение контактных площадок проводится фотолитографическим путем методом "взрыва" при использовании той же маски фоторезиста, что и при травлении контактных окон. Формирование диафрагмы с обратной стороны кристалла производится с помощью фотолитографии и прямого травления двухслойной системы титан—золото в кислотных травителях.

Точность совмещения положения фоточувствительных площадок, с одной стороны, кристалла и отверстия в диафрагме с просветляющим покрытием, с другой стороны, кристалла обеспечивается двухсторонней фотолитографией. Последующие фотолитографии односторонние.

Структура пикселя матрицы *pin*-фотодиодов приведена на рис. 2.

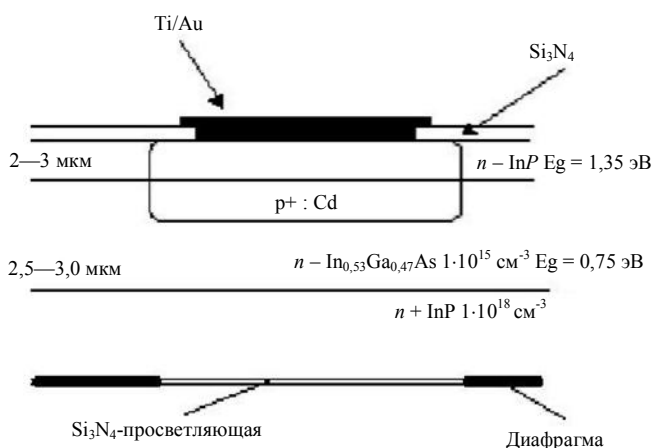


Рис. 2. Структура пикселя матрицы *pin*-фотодиодов

Исходный материал для изготовления фотодиодных матриц — гетероэпитаксиальная структура InGaAs/InP . Гетероэпитаксиальная структура выращивается методом МОС-гидридной эпитаксии (MOVPE) на полированных подложках InP . Толщина подложки около 350 мкм. Верхний слой широкозонного материала InP служит для сохранения приемлемого качества границы раздела у слаболегированного слоя InGaAs *n*-типа проводимости, предотвращает краевой пробой и уменьшает токи утечки за счет подавления туннельного пробоя. Слой $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ обеспечивает спектральный диапазон фотоприемника.

Входное оптическое излучение через диафрагму попадает на структуру со стороны широкозонной подложки. В качестве маскирующего и защитного покрытия используется слой нитрида кремния. Локальный электронно-дырочный переход (область p^+ -типа) образован диффузией кад-

мия. Верхний слой металлизации двухслойной системы (титан—золото) напыляется в вакууме. Он является частью контактной системы, обеспечивающей стыковку с входом БИС-СО с помощью индиевых микроконтактов, т. е. так же, как это делается в матричных приборах из КРТ или антимионида индия. В качестве антиотражающего покрытия используется также слой нитрида кремния.

Ключевые операции изготовления матрицы

Рассмотрим теперь подробнее ключевые операции, укажем основные особенности и параметры технологических режимов.

Плазмохимическое осаждение пленки Si_3N_4 в качестве просветляющего, защитного и маскирующего покрытия

Пленки Si_3N_4 наносятся при температуре 200 °С и мощности плазмы 350 Вт; при меньших значениях уровня мощности плазма становится неустойчивой. Непосредственно перед осаждением диэлектрика уменьшалась толщина слоя собственного окисла. Это достигалось за счет обработки поверхности в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$. Улучшение параметров пленки и границы раздела "диэлектрик—полупроводник" осуществлялось термическим отжигом структуры с пленкой Si_3N_4 в атмосфере водорода. При температуре от 400 до 450 °С поверхностная плотность микропор уменьшается до 20—80 см^{-2} , при этом электрическая прочность возрастает до $(0,7\text{—}1)\cdot 10^7$ В/см. Одновременно значения N_{fb} и N_{ss} снижаются до $(7\text{—}9)\cdot 10^{10}$ см^{-2} и $(8\text{—}9)\cdot 10^{10}$ $\text{см}^{-2}\cdot\text{эВ}^{-1}$, соответственно.

Вскрытие активной области и контактных окон в пленке нитрида кремния

Для вскрытия окон применяется сухое плазмохимическое травление (ПХТ) через маску фоторезиста. Особое внимание следует обращать на стойкость фоторезиста к воздействию плазмы и точное соблюдение требований по времени травления пленки при вскрытии контактных окон. Установлено, что превышение времени травления контактных окон в нитриде кремния негативно влияет на процесс "взрыва" при формировании контактной системы.

Переход с дискретных *pin*-ФД на линейки, а затем и на матрицы не потребовал существенного изменения технологии осаждения и плазмохимического травления нитридной пленки. Увеличение числа элементов и их плотности на пластине лишь ужесточает требования к электронной гигиене в производственных помещениях и более точному поддержанию расхода газов-реагентов. Такие чисто

технические меры позволили снизить количество макродефектов пленки, которые обуславливаются попаданием пылинок и образованием крошки моносилана на поверхности пластин.

Фотолитография

Как отмечалось, для создания рисунка с двух сторон пластины используется технологическая операция двухстороннего совмещения. Процесс осуществляется на фотолитографической установке путем совмещения рисунка на шаблоне для лицевой стороны рабочей пластины с рисунком шаблона для обратной стороны. При этом полупроводниковая пластина помещается между двумя фотошаблонами и экспонируется одновременно с двух сторон. Данная фотолитографическая обработка позволяет осуществлять совмещение с точностью 1 мкм.

Процесс напыления металлических контактов

Процесс напыления металлических контактов титан—золото не претерпел значительных изменений, по сравнению с ранее разработанным для линеек 1×128. Титан напылялся методом катодного распыления мишени (500 Å), а золото — методом резистивного испарения навески (3000 Å). Оба процесса проводились последовательно в одной реакционной камере.

Выделение контактных площадок

Выделение контактных площадок проводится указанным выше фотолитографическим методом "взрыва". При этом используется та же маска фоторезиста, что и при травлении контактных окон.

Естественно, топология контактных площадок матрицы сложнее, чем линейки: на два порядка увеличивается количество пикселей (с 1×128 до 128×128), уменьшается зазор между ними (с 20 до 5 мкм). Это увеличивает вероятность появления закороток между пикселями. Для снижения вероятности закороток в матрице была использована дополнительная фотолитография: прямое травление металла контактных площадок. Нужно отметить, что увеличение количества пикселей и уменьшение расстояния между ними ужесточает требования электронной гигиены к фотолитографическим помещениям, требования к изготовлению и отмывки фотошаблонов, фильтрованию, центрифугированию и контролю сроков хранения фоторезиста.

Процесс диффузии

Для создания диффузионного $p-n$ -перехода в соединениях вида A_3B_5 необходимо избыточное

давление паров летучего компонента группы B_5 для предотвращения разложения поверхности полупроводника при нагреве. Вследствие этого диффузию обычно проводят в отпаянной кварцевой ампуле с дополнительным размещением внутри нее навески элемента пятой группы и созданием внутри капсулы градиента температуры. Процесс собственно диффузии происходит в зоне высокой температуры, в которую помещены рабочие пластины. Низкотемпературная зона с размещенным в ней диффузантом обеспечивает давление насыщенных паров диффузионной примеси. Наличие отдельной температурной зоны для диффузанта необходимо во избежание образования его жидкой фазы при осаждении на рабочих пластинах в избыточных количествах.

Согласно разработанной технологии, процесс диффузии проводится в двухзонной печи. Расчетная глубина диффузии $3 \pm 0,5$ мкм. Воспроизводимость глубины залегания $p-n$ -перехода составляет 0,4—0,5 мкм. В матрице необходимо обеспечить равномерность залегания $p-n$ -перехода по площади пластины, что достигается точностью поддержания температуры в рабочих зонах и увеличением длины рабочей зоны в диффузионной печи.

Дальнейшая работа должна быть направлена на повышение процента выхода годных изделий и сокращение производственных затрат по их изготовлению.

Перспективные направления совершенствования диффузии

Современные технологии изготовления позволяют получать эпитаксиальные пластины диаметром 51 мм (2"). С учетом развития технологий следует рассматривать в перспективе способы работы с пластинами диаметром вплоть до 100—150 мм. Переход на большие диаметры станет особенно важным при промышленном освоении перспективных матриц формата более 128×128. По данным зарубежных источников, переход на пластины большего диаметра с 50 до 150 мм приведет к снижению в цене InGaAs-матриц формата 640×480 элементов в 6 раз [10].

Наиболее перспективным направлением дальнейшей разработки, решающей указанные задачи, представляется **совершенствование процесса диффузии** в целях устранения очевидных недостатков ампульного метода. Недостатками этого метода диффузии является низкая производительность, связанная с размерами ампул, большой расход кварцевых ампул, ограничение диаметра пластин диаметром ампулы.

Этих недостатков лишен метод проведения диффузии в открытой трубе. Однако для этого ме-

тогда необходимо заново подобрать и диффундирующий элемент, и источник диффузанта, а также метод его нанесения и режимы диффузии. По литературным данным, наиболее распространенным элементом для создания области дырочного типа проводимости в соединениях A_3V_5 , кроме кадмия, является цинк.

Сравнение методов диффузии приведено в таблице.

Параметры технологического процесса	Отпаянная ампула	Реактор для эпитаксиального выращивания	Безампульная диффузия в открытой трубе
Способность образования качественного, глубокого $p-n$ -перехода	+	+	+
Требование существенных капиталовложений	Нет	Да	Нет
Опасность, риск	"	"	"
Вредное влияние на окружающую среду	"	"	"
Ограничение диаметра пластин	20 мм	100 мм	100 мм
Высокая пропускная способность	Нет	Да	Да
Высокая квалификация оператора	Да	"	Нет

Одним из существенных критериев оценки методов диффузии, приведенных в таблице, является ограничение по диаметру пластин.

В литературе [11, 12] описан постэпитаксиальный метод диффузии в реакторе MOVPE. В качестве источника Zn используется диметил цинка, а фосфин PH_3 создает необходимое противодавление фосфора.

Известны методы безампульной диффузии Zn в открытой трубе, в которых в качестве источника Zn используются:

- пленки Zn, напыленные на тонкий слой SiO_2 (100—150 нм) [13];
- пленки SiO_2 , легированные Zn при выращивании, получаемые при осаждении с помощью реакции окисления моносилана и элементоорганического соединения Zn в чистом кислороде при 450 оС [13];
- пленки Zn_3P_2 , напыленные непосредственно на пластину гетероэпитаксиальной структуры и покрытые пленкой Al_2O_3 или SiO_2 [14];
- полимерные пленки Al_2O_3 или SiO_2 , легированного фосфидом цинка, которые наносятся на центрифуге при комнатной температуре и атмосферном давлении и сушатся в термостате [15, 16].

Технологическое начало

Авторы считают, что наиболее перспективным является способ безампульной диффузии в открытой трубе из легированных полимерных окисных пленок, как это делается в кремниевой технологии солнечных элементов и галлий-арсенидных светодиодов. Легированные окисные пленки при этом могут быть нанесены путем центрифугирования и сушки или методом осаждения из парогазовой фазы.

Нами начаты работы по изучению возможности использования первого из названных методов.

Для диффузионной загонки примеси использовали печи с прогонкой инертного газа (Ar, N_2). При этом диаметр пластин может быть увеличен до 100 мм.

Достоинством данного способа является также его сочетаемость с планарной технологией изготовления фотодиодов.

Процесс получения $p-n$ -перехода начинают с составления раствора, содержащего примесь цинка Zn, и нанесения его на пластину методом центрифугирования. В зарубежной литературе описан способ приготовления и нанесения эмульсии с использованием системы Demetron (Demesol) [17]. Реакция, которая протекает после смешивания двух компонентов, — это преимущественно кислотный каталитический гидролиз алкосиликоновых галогенидов или силиконовых алколюатов из кремниевых кислот, которые нестабильны во всем диапазоне pH. Таким образом, происходит медленная трансформация в жидкий полимерный диоксид кремния, который является пленкой.

Раствор составляют с использованием этанола, пленкообразующего вещества тетраэтоксисилана $Si(C_2H_5O)_4$ и порошка растворимых солей $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$. Количество этанола регулирует вязкость эмульсии и таким образом обеспечивает толщину легирующей пленки при нанесении ее центрифугированием. Для получения стекла, легированного цинком, используются растворы этих солей в этаноле, содержащие соли от 1 до 10 % по объему. Толщина стекла 0,2—0,3 мкм получается после сушки на центрифуге в режиме нанесения фоторезиста.

Производится предварительная сушка, а затем последующая сушка при повышенной температуре.

Собственно диффузионный процесс проводят в диффузионной печи при температуре около 500 °С. Глубина диффузии определяется по окрашенным сколам в растворе KOH: $K_3Fe(CN_6):H_2O$ на оптическом микроскопе. Окисная пленка снимается в растворе $NH_4OH:H_2O$.

В ФГУП «НПО "Орион"» проводятся эксперименты в направлении отработки режимов нанесе-

ния, сушки пленок, диффузии в гетероэпитаксиальные структуры InGaAs/InP и внедрения метода в промышленную технологию изготовления матричных *pin*-фотодиодов на пластинах диаметром 51 мм и более.

Заключение

Рассмотрены особенности основных технологических процессов изготовления фотодиодных матриц на основе гетероструктур InGaAs/InP:

- плазмохимическое осаждение пленки Si₃N₄;
- вскрытие активной области и контактных окон в пленке нитрида кремния;
- фотолитография;
- напыления металлических контактов;
- диффузия.

Сообщается об изготовлении (впервые в РФ) по разработанной в ФГУП «НПО "Орион"» технологии опытного образца матрицы формата 128×128 пикселей с шагом 60 мкм, чувствительной в спектральном диапазоне от 1,0 до 1,7 мкм.

Указываются пути совершенствования технологии промышленного производства указанных матриц и представлены первые экспериментальные результаты по безампульной диффузии в InP из пленок SiO₂, легированных Zn.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИТК ФГУП «НПО "Орион"» Т. В. Киселевой, Т. Н. Мищенко, А. В. Рыбакову за разработку

и проведение технологических процессов, а также сотрудникам ФГУП «НИИ "Полюс"»

А. А. Мармалоку и Ю. А. Рябоштану за содействие при исследовании диффузионных образцов.

Литература

1. Ettenberg M. H. et al. // Proc. SPIE. 1999. V. 3701. P. 225.
2. Ettenberg M. H. et al. // Ibid. 2002. V. 4721. P. 26.
3. Ettenberg M. H. et al. // Ibid. 2004. V. 5406. P. 52.
4. Ettenberg M. H. et al. // Ibid. 2003. V. 5074. P. 353.
5. Brubaker R. M. et al. // Ibid. 2004. V. 5406. P. 21.
6. Филачев А. М., Таубкин И. И., Трищенко М. А. Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы. — М.: Физматкнига, 2005.
7. Brubaker R. M. et al. // Proc. SPIE. 2006. V. 6206. P. 620604-1.
8. А. с. № 308459 от 01.02.90.
9. Пат. на изобретение 2318272 от 27.02.08.
10. Ушакова М. Б. Обзор зарубежной литературы за 1993—2000 гг. ФГУП «НПО "Орион"».
11. Franz G. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 1990. V. 29. No. 5. P. 712.
12. Wada M., Seco M. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 1989. V. 28. No. 10. P. 1700.
13. Курносоев А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем — М.: Высшая школа, 1979.
14. Schitt F., Li Man Su et al. // IEEE Transaction on Electron Devices. 1984. V. ED-31. No. 8.
15. Lange M. J., Dixon P., Cohen M., Zhao J. // Optoelectronics World. April 2001.
16. Name J. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 114. P. 321.
17. Demetron GmbH, Hanau, FRG, German patent disclosure DE 2810378 A1.

Multiunit fast-acting photodiodes on the basis of the InGaAs/InP heterostructures

D. S. Andreev, T. N. Grishina, N. B. Zaletaev, M. A. Trishenkov, I. V. Chinareva

Orion R&P Association
46/2 Enthusiast road, Moscow, 111123, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

Investigated are the multiunit fast-acting photodiodes on the basis of the InGaAs/InP heterostructures. Obtained are the basic technological operations.

PACS 95.55.Aq

Keywords: array, photosensitive pixel, heteroepitaxial structure, InGaAs/InP, photolithography, diffusion.

Bibliography — 17 references.

Received September 20, 2011