

## MCT photosensitive diodes array ion-plasma technology

I. D. Burlakov, K. O. Boltar, M. V. Sednev  
Orion Research-and-Production Association, Moscow, Russia

*Wafer thermal overhear arising during magnetron sputtering, plasma-chemical etching, HF-cathode etching processes is investigated. Ion-plasma processes of sputtering, cleaning and etching are developed in which the temperature of processed HgCdTe photosensitive array does not exceed 70 °C. Ion-etching formation of indium bump microcontact array is reported.*

УДК 537.311.33

## Плазмохимическое осаждение пленок диоксида и нитрида кремния для пассивации поверхности КРТ

В. В. Васильев, А. В. Войцеховский, Ф. Н. Дульцев, Т. А. Земцова,  
И. О. Парм, А. П. Соловьев

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

*Для эпитаксиальных структур CdHgTe (КРТ) с варизонным слоем разработана технология получения пассивирующего покрытия "диоксид кремния—нитрид кремния" с использованием плазмохимических процессов. Проведено комплексное физико-химическое и электрофизическое исследование диэлектриков. Определены оптимальные технологические условия синтеза двухслойного диэлектрика. Для определения основных параметров МДП-структур использованы измерения высоко- и низкочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ). Определены значения напряжений плоских зон, плотности фиксированного заряда. Показано, что для структур CdHgTe/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> типичен малый отрицательный заряд, плотность которого не превышает 2·10<sup>-5</sup> Кл/м<sup>2</sup>. Тангенс угла диэлектрических потерь составляет 1·10<sup>-2</sup> на частоте 500 кГц. Плотность токов утечки при температуре 80 К не превышает 1·10<sup>-9</sup> А/см<sup>2</sup> при 5·10<sup>5</sup> В/см.*

Осаждение диэлектрических пленок с плазменной активацией реагентов для пассивации структур CdHgTe затруднено в связи с сильным воздействием плазмы на поверхность. В частности, в приповерхностной области формируются радиационные дефекты донорного типа и высвобождается химически несвязанная ртуть, которая может диффундировать в кристалл, формируя донорные центры на значительной глубине. Для материала *p*-типа эти процессы обычно приводят к конверсии типа проводимости в приповерхностной области КРТ.

Нами разработаны установки с пространственным разделением областей возбуждения ВЧ-разряда и расположения подложек КРТ, что позволяет исключить ионное и электронное воздействие плазмы на поверхность полупроводника. Диэлектрическое покрытие, используемое для пассивации, должно удовлетворять ряду достаточно жестких условий:

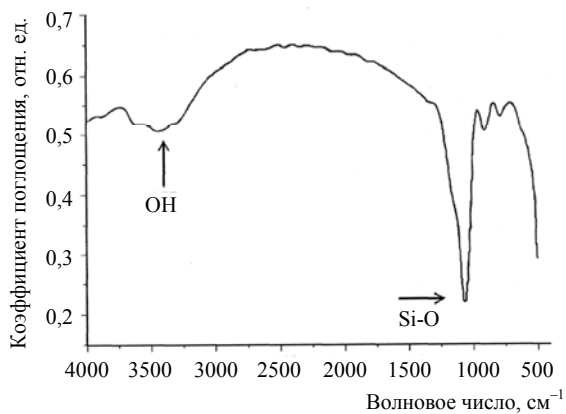
низкая температура синтеза (не более 100 °С);  
низкая поверхностная плотность встроенного заряда ( $\leq 1 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>);  
хорошие адгезионные свойства, сохраняющиеся при различных технологических операциях;  
стабильность во времени и при термообработках.

Этим требованиям удовлетворяет двухслойный (диоксид кремния—нитрид кремния) диэлектрик. Технические особенности плазмохимических установок, использованных для выполнения данной работы, а также физико-химические методы исследования (эллипсометрии, адсорбционной порометрии, ИК-спектроскопии, РФЭС и др.) подробно описаны в работах [1—3].

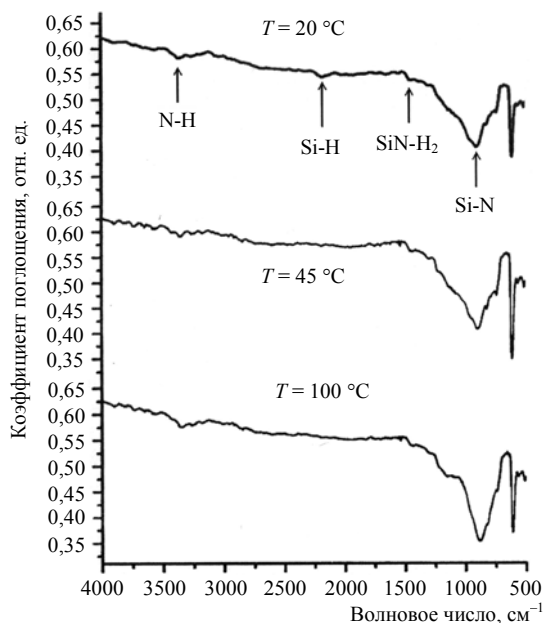
В качестве исходных реагентов при синтезе слоев SiO<sub>2</sub> были использованы 5%-ная смесь моносилана в аргоне, закись азота и гелий. Технологический режим получения и основные параметры диэлектрика представлены ниже.

Давление в реакционной камере, Торр.....	0,1
Температура синтеза, °С.....	90
Расход, мл/мин:	
5%-ного моносилана в аргоне.....	120
He.....	250
N <sub>2</sub> O.....	120
Скорость осаждения, нм/мин.....	9
Неоднородность толщины на подложке диаметром 40 мм, %, не более.....	2
Уровень ВЧ-мощности, Вт/см <sup>3</sup> .....	0,8
Показатель преломления.....	1,45—1,46
Модуль Юнга, ГПа.....	30—40
Пористость (количество мезапор), %.....	7—9

На рис. 1, а приведен ИК-спектр поглощения слоев диоксида кремния, в котором наблюдаются полосы поглощения с максимумами 1060 и 810 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей Si—O. В спектрах присутствовала интенсивная полоса поглощения в диапазоне 3100—3800 см<sup>-1</sup>. Известно, что поглощение в этой области обусловлено колебаниями OH-групп. Поглощение, обусловленное колебаниями Si—H-групп, в ИК-спектрах отсутствовало.



а



б

Рис. 1. ИК-спектр поглощения:

а — пленок диоксида кремния; б — пленок нитрида кремния, полученных при разных температурах подложки во время осаждения

Проведенные исследования показали, что низкотемпературный SiO<sub>2</sub> активно взаимодействует с атмосферной влагой, в результате чего в объеме пленки накапливается положительный заряд до величины ~10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> в течение нескольких недель. Поэтому один низкотемпературный SiO<sub>2</sub> нельзя использовать для пассивации поверхности КРТ. Для устранения влияния атмосферной влаги и других химических воздействий использовался второй диэлектрик, который наносился на предварительно осажденный слой низкотемпературного SiO<sub>2</sub>. Таким диэлектриком является плазмохимический нитрид кремния (исходные реагенты — 5%-ная смесь SiH<sub>4</sub> в Ar и NH<sub>3</sub>). Технологический процесс осаждения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> проводили в реакторе нового поколения с планарно-индукционным источником плазмы [2].

Плазмохимическая установка с планарно-индукционным реактором позволяет проводить технологические процессы синтеза и травления диэлектрических слоев при плотностях ионных потоков на уровне 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> и выше и низких энергиях ионов, как правило, менее 15 эВ. Применение спирального индуктора дает возможность получать однородную плазму на больших площадях диаметром до 150 мм. Конструкция реактора выполнена так, что азот или аммиак подается в зону с максимальной плотностью плазмы, так называемый скин-слой, который в нашем случае является ионным источником большой площади и плотности, в то время как моносилан подается в зону за скин-слоем. Использование дополнительного ВЧ-смещения на подложке позволяет регулировать энергию ионов, бомбардирующих поверхность, независимо от плотности ионного потока, задаваемого индукционным источником.

Технологические режимы плазмохимического синтеза и основные характеристики получаемых слоев нитрида кремния показаны ниже.

Давление в реакционной камере, Торр.....	0,6
Температура синтеза, °С.....	100
Расход, мл/мин:	
5%-ного моносилана в аргоне.....	8—10
аммиака.....	2
Скорость осаждения, нм/мин.....	4,5—5,5
Неоднородность толщины на подложке диаметром 100 мм, %, не более.....	1
Уровень ВЧ-мощности, Вт/см.....	0,12
Показатель преломления.....	1,6—1,7
Пористость, %.....	5—6
Модуль Юнга, ГПа.....	190—195
Отношение Si/N.....	0,45
Содержание водорода, ат. %.....	12

Спектры поглощения пленок представлены на рис. 1, б.

Широкая полоса в диапазоне 700—1060 см<sup>-1</sup> содержит вклады от следующих колебаний: ос-

новной пик ( $890\text{ см}^{-1}$ ) — это сдвиговое колебание Si—N-связи, на частоте  $820\text{ см}^{-1}$  — это вклад от валентных колебаний Si—NH—SiN, колебания на частоте  $1100\text{ см}^{-1}$  в данном случае обусловлены наличием как Si—O—Si-связей в пленках, так и Si<sub>2</sub>N—H-связей, небольшой пик около  $1550\text{ см}^{-1}$  говорит о наличии SiN—H<sub>2</sub>-связей. Наблюдаемое уширение в области  $1140\text{—}1240\text{ см}^{-1}$  также свидетельствует о наличии в пленках N—H связей. Кроме того, о наличии водорода в пленках говорят пики на  $2176\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания N<sub>3</sub>Si—H) и  $3355\text{ см}^{-1}$  (валентные Si<sub>2</sub>N—H). В области  $800\text{—}900\text{ см}^{-1}$  могут наблюдаться колебания разных связей.

Свойства двухслойного (SiO<sub>2</sub>—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) диэлектрика представлены ниже.

Суммарная толщина, нм .....	120—150
Показатель преломления .....	1,66
Пористость, % .....	< 7
Модуль Юнга, ГПа .....	110—120
Скорость травления в буферном травителе, нм/мин. ....	11
Тангенс угла диэлектрических потерь .....	$1\cdot 10^{-2}$
Плотность токов утечки при температуре 80 К, при напряженности поля $5\cdot 10^5\text{ В/см}$ , А/см <sup>2</sup> .....	$1\cdot 10^{-9}$

Из представленных физических и химических характеристик двухслойного диэлектрика видно, что он пригоден для проведения процессов фотолитографии, обладает низкой дефектностью и меньшими по сравнению со слоями нитрида кремния механическими напряжениями.

Для выбора оптимального пассивирующего диэлектрического покрытия для инфракрасных матричных фотоприемников на основе Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te фотодиодов были изготовлены и исследованы ВФХ МДП-структур с двухслойным диэлектриком в диапазоне частот тестового сигнала 1 кГц — 2 МГц при температуре 80 К. Емкости диэлектриков экспериментальных образцов рассчитывали при следующих параметрах: размер полевого электрода  $0,55\times 0,55\text{ мм}$ ; толщина слоя SiO<sub>2</sub> — 70 нм; толщина слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — 30 нм; диэлектрическая проницаемость SiO<sub>2</sub> (при 80 К) — 4, диэлектрическая проницаемость Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — 9.

В качестве полупроводниковой структуры был использован образец 030606-5, в котором основной рабочий слой CdHgTe ( $x = 0,21$ ) толщиной 8,3 мкм с обеих сторон был ограничен варизонными слоями с увеличенным составом  $x$ . Распределение состава по координате для исследуемого образца 030606-5 автоматически контролировалось в процессе роста эллипсометрическим методом и представлено на рис. 2. Обсуждаемый далее образец 030606-6 отличается от образца 030606-5 только отсутствием варизонного слоя, удаленного химическим травлением. Концентрация электронов в объеме эпитаксиальной пленки была равна  $3,7\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ .

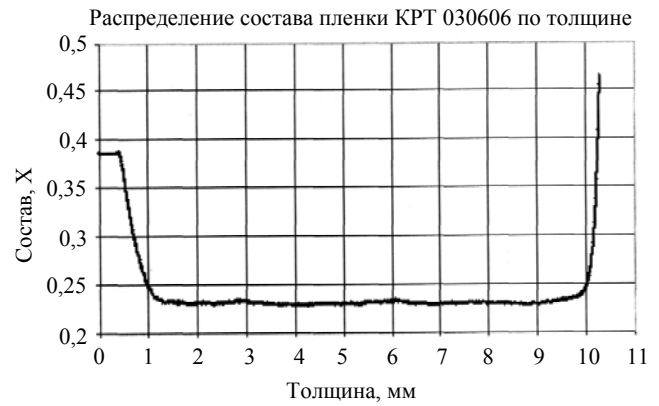


Рис. 2. Распределение состава пленки KPT 030606-5 по толщине, измеренное автоматическим эллипсометром в процессе роста

МДП-структуры с двухслойным диэлектриком (SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) обладали малой емкостью диэлектрика (70—90 пФ) и малой модуляцией емкости (менее 25 пФ).

Установлено, что влияние сопротивления объема эпитаксиальной пленки на измеряемую емкость проявляется в уменьшении измеряемой емкости в режимах сильной инверсии и обогащения. При последующих экспериментальных исследованиях электрофизических свойств МДП-структур с варизонными слоями желательнее исключить влияние на измеряемые характеристики сопротивления объема эпитаксиальной пленки, что может быть достигнуто созданием в рабочем слое высокопроводящего слоя.

В обеднении влияние сопротивления объема на измеряемые характеристики минимальное. Подача напряжений в диапазоне  $+10\div -10\text{ В}$  не приводила к пробое диэлектрика и изменению фиксированного заряда в диэлектрике. Типичная ВФХ для МДП-структур 030606-5,6 приведена на рис. 3, а. Для них также характерен малый отрицательный заряд, плотность которого не превышает  $2\cdot 10^{-5}\text{ Кл/м}^2$  при напряжении плоских зон 0,06 В. При нулевом смещении для МДП-структур реализуются режимы обеднения — слабой инверсии. Исследуемые структуры не имели высокочастотного вида ВФХ в диапазоне частот до 2 МГц, что не давало возможности использовать методику Термана для расчета спектров поверхностного состояния (ПС). Поскольку применить метод проводимости для оценки плотности ПС не представляется возможным из-за влияния на измеряемые величины сопротивления объема, были проведены оценки плотности поверхностных состояний на основании данных низкочастотных (НЧ) ВФХ. Экспресс-метод обработки НЧ ВФХ позволяет определить плотность поверхностных состояний вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника [4]. Плотность поверхностных состояний МДП-структур с варизонным слоем и двухслой-

ным диэлектриком составляет вблизи середины запрещенной зоны  $1,17 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  для образца 030606-5 (см. рис. 3, а).

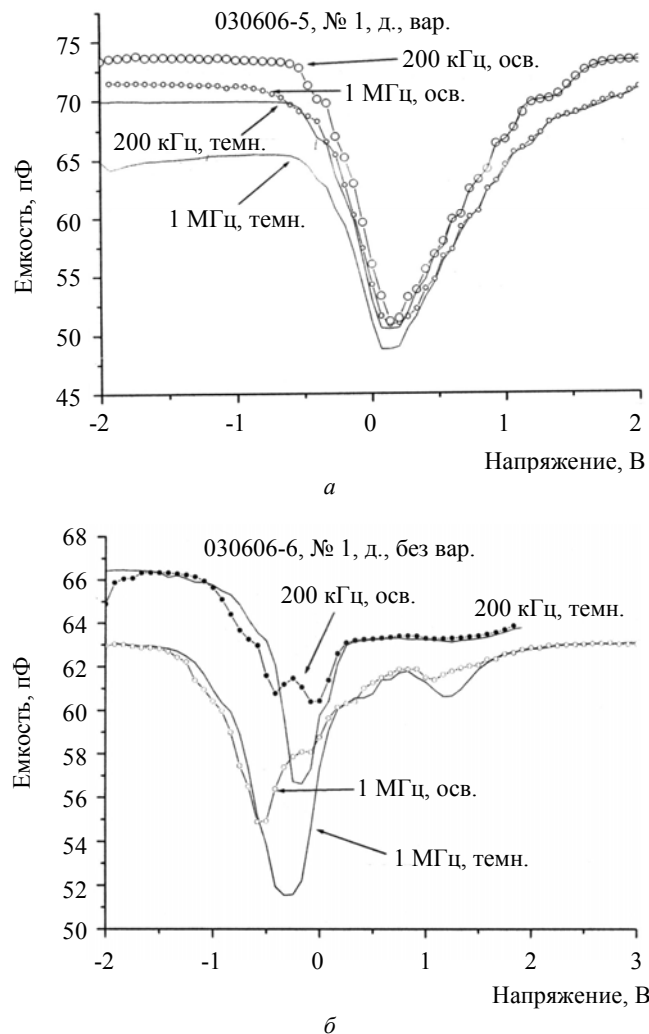


Рис. 3. ВФХ на частотах 200 кГц и 1 МГц в темноте и при освещении:

а — МДП-структуры 030606-5 CdHgTe/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
 б — МДП-структуры 030606-6 CdHgTe/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Для сравнения на рис. 3, б показаны ВФХ образца 030606-6, который отличается от образца 030606-5 только отсутствием варизонного слоя, удаленного химическим травлением. Из рис. 3, а, б следует, что для узкозонного материала провал ВФХ для структур с варизонным слоем глубже, чем для структур без варизонного слоя (25 пФ — для 030606-5 и 7 пФ — для 030606-6 на 10 кГц). Согласно методике Берглунда [5], более глубокий спад ВФХ для 030606-5 означает меньшую плотность состояний вблизи середины запрещенной зоны. Фоновая засветка излучением с длиной волны 0,95 мкм через GaAs-подложку не приводит к появлению особенностей на ВФХ для МДП-структур с варизонным слоем (см. рис. 3, а), но приводит к появлению глубокого уровня для МДП-структур без варизонного слоя (см. рис. 3, б).

Таким образом, показана возможность использования плазмохимических процессов осаждения двухслойного диэлектрика "диоксид кремния—нитрид кремния" для пассивации варизонных эпитаксиальных пленок КРТ в технологии изготовления многоэлементных фотоприемников.

### Выводы

#### 1. Разработаны:

новые элементы конструкций плазмохимических установок — плазмохимические реакторы с пространственным разделением областей возбуждения ВЧ-разряда и расположения подложкодержателя, а также планарно-индукционный реактор; низкотемпературные технологические процессы синтеза слоев диоксида кремния, нитрида кремния и двухслойного (SiO<sub>2</sub>—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) диэлектрического покрытия для пассивации поверхности КРТ.

2. Показано, что для структур с варизонным слоем состава  $x = 0,21$  при использовании двухслойного диэлектрика SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> типичен малый отрицательный заряд, плотность которого не превышает  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/м}^2$ . Тангенс угла диэлектрических потерь составляет  $1 \cdot 10^{-2}$  при 500 кГц. Плотность токов утечки при температуре 80 К не превышает  $1 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$  при напряженности поля  $5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ .

3. Двухслойный диэлектрик пригоден для проведения процессов фотолитографии, обладает низкой дефектностью и меньшими по сравнению со слоями нитрида кремния механическими напряжениями.

4. Результаты выполненных исследований позволяют использовать разработанные процессы в технологии изготовления многоэлементных фотоприемников на основе КРТ.

*Работа поддержана в рамках комплексного Интеграционного проекта СО РАН 3.20. Авторы работы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Ю. Г. Сидорова (ИФП СО РАН) за выращивание эпитаксиальных слоев КРТ методом МЛЭ.*

### Литература

1. Dultsev F. N., Solowjev A. P. Synthesis and ellipsometric characterization of insulating low permittivity SiO<sub>2</sub> layers by remote-PECVD using radio-frequency glow discharge//Thin solid films. 2002. V. 419. P. 27.
2. Васильев В. В., Дульцев Ф. Н., Парм И. О., Соловьев А. П. Структура и состав слоев нитрида кремния, полученного в

планарно-индукционном реакторе//Известия вузов. Сер. Приборостроение. 2004. Т. 47. С. 34.

3. Baklanov M., Mogilnikov K., Maex K., Shamiryan D., Dultsev F. Method and apparatus for characterization of porous films: Patent 6662631US. 2003.12.16.

4. Колешко В. М., Каплан Г. Д. С-V-методы измерения параметров МОП-структур//Обзоры по электронной технике. 1977. Вып. 2 (465). С. 82.

5. Berglund C. N.//IEEE transaction on electron devices. 1966. ED – 12, 13. P. 701.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

## PECVD silicon dioxide and silicon nitride for MCT surface passivation

V. V. Vasilyev, A. V. Voitsekhovskiy, F. N. Dultsev, T. A. Zemtsova, I. O. Parm, A. P. Solov'yev  
Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Science,  
Novosibirsk, Russia

*A technology was developed for passivation of MBE HgCdTe (MCT) wafers with graded gap layer by means of PECVD "silicon dioxide – silicon nitride" coating. A complex investigation of physical, chemical and electric properties of double layer dielectric was provided and the optimum technologic conditions of PE deposition were found. For definition of main parameters of MIS structures measurements of CV were used and values of flat band voltage and fixed charge density were determined. It was shown that small negative charge is common for HgCdTe/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structures, with density not exceeding  $2 \cdot 10^{-5}$  C/m<sup>2</sup>. The dielectric loss factor value is  $1 \cdot 10^{-2}$  at 500 kHz. The leakage current density at 80 K does not exceed  $1 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> at electric field density  $5 \cdot 10^5$  V/cm.*

\* \* \*