А 67. – 1998. – Р. 72–76. 4. Пат. № 72832 Україна, МКИ 7 G 01 R 33/06, Н 01 L 43/06. Вимірювальний перетворювач магнітного поля / І.А. Большакова, Р.Л. Голяка (Україна). – № 2003065533; Заявлено 13.06.03; Опубл. 15.04.05, Бюл. №4. 5. Пат. № 73816 Україна, МКИ 7 G 01 R 33/06. Вимірювальний перетворювач магнітного поля / І.А. Большакова, Р.Л. Голяка (Україна). – № 2003065532; Заявлено 13.06.03; Опубл. 15.09.05, Бюл. №9. 6. Большакова І.А., Голяка Р.Л., Макідо О.Ю., Марусенкова Т.А. Нові конструкції напівпровідникових тонкоплівкових 3-D сенсорів магнітного поля // Электроника и связь. – 2009. – № 2–3. – С. 6–10.7. Большакова І.А., Голяка Р.Л., Мороз А.П., Єрашок В.Е., Марусенкова Т.А. Сенсорні пристрої магнітного поля на сенсорах Холла з розщепленою структурою // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2009. – № 646: Електроніка. – С. 38–46. 8. Деклараційний патент на корисну модель № и 201012287. Вимірювальний перетворювач магнітного поля. від 18.10.2010 / З.Ю. Готра, І.А. Большакова, Р.Л. Голяка, Т.А. Марусенкова.

УДК 621.315.592

М.М. Ваків^{1,2}, С.І. Круковський², В.Р. Тимчишин^{1,2} ¹Національний університет "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки, ²Науково-виробниче підприємство "Карат"

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА РІДИННОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ p-Si ШАРІВ У СКЛАДІ p-i-n Si ВИСОКОВОЛЬТНИХ СТРУКТУР

Ó Ваків М.М., Круковський С.І., Тимчишин ВР., 2011

M.M. Vakiv, S.I. Krukovsky, V.R. Tumchushun

LOW-TEMPERATURE LIQUID-PHASE EPITAXY OF p-Si LAYERS IN COMPOSITION OF p-i-n Si HIGH-VOLTAGE STRUCTURES

Ó Vakiv M.M., Krukovsky S.I., Tumchushun V.R., 2011

Досліджено, що в галієвих розчинах із вмістом алюмінію ≈ 0,2 ваг. % забезпечується найкраща морфологія травленої поверхні кремнієвих підкладок. Показано, що додавання алюмінію від 0 до 1,6 ваг. % у галієвий розплав забезпечує можливість кристалізації сильно легованих шарів кремнію р-типу провідності в температурному інтервалі 750–650 °С.

Ключові слова: сильно леговані шари, епітаксіальні структури, висока підстава, відчутний опір.

It is investigated, that the best chemical etching morphology of silicon substrate is provided in gallium melts with content of aluminium $\approx 0,2$ weight %. It is shown that extension of aluminium from 0 to 1,6 weight % into gallium melt provides crystallization capability of heavily doped silicon layers of p-type conductivity at 750–650 °C temperature range.

Key words: liquid-phase epitaxy, heavily doped layers, epitaxial structures, the high substrate, resistivity.

Сьогодні для формування високовольтних p-i-n епітаксійних структур на кремнії з пробивною напругою 1000 В і більше використовується традиційний дифузійний спосіб. Згідно з цим способом формування p- та n-шарів відбувається завдяки дифузії акцепторних та донорних

домішок із боро- чи фосфоросилікатного скла у високоомну кремнієву підкладку товщиною 200–250 мкм як правило в двостадійному процесі за температур 1000–1200 °С [1]. Внаслідок високотемпературного оброблення високоомна підкладка в 2–3 рази зменшує свій питомий опір порівняно із вихідним значенням ($\rho \ge 500 \text{ Om} \cdot \text{сm}$). Оскільки величина питомого опору визначає пробивну напругу високовольтного діода, то при дифузійному способі формування р-і-п кремнієвих епітаксійних структур пробивна напруга не перевищує 1000В, крім того відтворюваність процесу є поганою.

Альтернативним вирішенням цієї проблеми є використання рідиннофазної епітаксії [2], оскільки цей процес порівняно із традиційним дифузійним відбувається при температурах, не вищих від 800°С.

Вибір розчинника в рідиннофазній епітаксії кремнію має надзвичайно важливе значення. Це зумовлене тим, що ми є обмеженими у виборі ізовалентних із кремнієм металів, які б відповідали всім вимогам до розчинника, а саме: низька температура плавлення (не більше ніж 200–250 °C), незначна розчинність (не більше ніж $10^{17} - 10^{18}$ см⁻³) в епітаксійних шарах при температурах епітаксії, електрична нейтральність. До цих елементів можна зарахувати олово та свинець. Епітаксійні шари кремнію, вирощені в діапазоні температур 800-600 °C із олова чи свинию мають n-тип провідності з концентрацією ефектронів в діапазоні 10¹⁷–10¹⁸ см⁻³. Отже, для нарощування шарів р-типу провідності в рідиннофазній епітаксії кремнію використовуються такі домішки, як алюміній, галій чи індій, які, компенсуючи фонові донорні домішки, забезпечують утворення р-типу провідності [3]. Нарощування шарів р-типу провідності відбувається в температурному діапазоні 900-800 °С. При цьому концентрація дірок становить (10¹⁸-10¹⁹) см⁻³. В p-i-n Si високовольтних структурах як p-, так i n-шару повинен становити $\approx 10^{19}$ см⁻³ для забезпечення мінімальних струмів втрат високовольтного діода. Причому температура формування шарів повинна буги якомога нижчою, оскільки при температурах вище ніж 800 °С відбувається інтенсивна деградація іобласті високовольтного діода. Тому, для отримання сильнолегованих контактних шарів n- чи р-типу провідності з концентрацією носіїв заряду 1·10¹⁹ см⁻³ і більше доцільно використовувати розчинники, які одночасно є легуючими акцепторними чи донорними домішками. Для формування шарів кремнію р-типу для цього найбільше підходять галій та індій. Розчинність кремнію в галієвому розплаві зростає при додаванні алюмінію, що дозволяє кристалізувати шари необхідної товщини навіть при низьких температурах процесу (673 К і нижче) [3].

У роботі наведені результати досліджень з формування шарів p-Si в складі p-i-n Si високовольтних структур методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії.

Перед епітаксійним ростом кремнієві підкладки проходили хімобробку за певною схемою. Спочатку поверхню кремнієвої підкладки очищали ацетоном (ОСЧ, CH₃COCH₃). Потім, кип'ятилась в ізопропиловому спирті (ХЧ, CH₃CH(OH)CH₃) протягом 2–3 хв з подальшим осушенням в парах ізопропилового спирту. Після цього підкладку травили в концентрованій азотній кислоті (ОСЧ, HNO₃) протягом 5хв; на наступному етапі кремнієва підкладка занурювалась у плавикову кислоту (ОСЧ, HF) протягом 15–30 с. І останнім етапом хімобробки було промивання в проточній деіонізованій воді до одержання нейтрального середовища (PH=6 або 7).

Хімічно оброблені підкладки Si, а також заздалегідь підготовлену шихту Ga, Al, Si – для росту епітаксійних шарів кремнію р-типу провідності, розміщали у графітовій касеті поршневого типу і завантажували у кварцовий реактор. Реактор піддавався вакуумуванню до Р≥10⁻³ мм рт.ст. для перевірки герметичності.

Застосування касети поршневого типу забезпечувало рівномірне підтравлення підкладки кремнію по всій площі. Позитивний результат, одержаний в касеті поршневого типу, пояснюється також можливістю регулювати ростову щілину, а у разі проштовхування поршнем розплаву Ga-Al-Si, відбувається інтенсивне перемішування розплаву із руйнуванням залишків окисної плівки розплаву.

Особливістю технологічного нарощування кремнієвих шарів є застосування обов'язкового попереднього підрозчинення поверхні кремнієвої підкладки перед початком нарощування. Для цієї мети використовується галієвий розплав, в який для забезпечення хорошого змочування поверхні підкладки додається певна кількість алюмінію. Детально етапи кристалізації епітаксійного шару p-Si наведені на рис. 1.



Рис. 1. Температурно-часовий режим нарощування кремнієвого епітаксійного шару р-типу провідності

На відрізку часу t_0 - t_1 установка рідиннофазної епітаксії виходила на необхідний режим роботи. Протягом часу t_1 - t_2 відбувалась гомогенізація розплаву, що становить приблизно 1 год. На t_2 - t_3 – відрізку кремнієва підкладка підтравлювалась першим (травильним) розчином протягом $\approx 50-60$ с, а температура при цьому знижувалась на 1,5–2 ⁰C. А, вже впродовж інтервалу часу t_3 - t_4 відбувався ріст епітаксійного шару р-типу провідності із другого (технологічного) розчинурозплаву. Швидкість зниження температури становила приблизно 0,6^o/хв. У момент часу t_4 здійснювалась декантація розплаву.

Як виявили проведені нами експерименти з підрозчинення поверхні кремнієвих підкладок, морфологія їх поверхні істотно залежить від кількості алюмінію в галієвому розплаві. За концентрацій алюмінію менше ніж 0,10 ваг.% на поверхні підкладки залишаються окремі не підрозчинені острівки. При концентраціях алюмінію, більших від 0,32 ваг.% рельєф поверхні є дуже розвинений. Поверхня є дзеркальною проте має вигляд апельсинової шкірки (рис. 2, *a*). Найкращої морфології досягаємо за травлення підкладки в галієвому розплаві, що містить алюміній у кількості $\approx 0,2$ ваг.% (рис. 2, *б*).



Рис. 2. Морфологія поверхні підкладок кремнію травлених в Ga-Al розплавах перед нарощуванням епітаксійних шарів: a – Al – 0,32 ваг. %; б – Al – 0,20 ваг. %

Під час відпрацювання режимів нарощування епітаксійних шарів кремнію р-типу провідності ми вибрали галій, оскільки цей розчинник є технологічніший (температура плавлення 28,6 °С), ніж індій. Концентрація дірок, в кристалізованих із галієвих розплавів епітаксійних шарах кремнію в температурному інтервалі 750–650 °С становила $\approx 6 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (див. рис. 3 точка, що відповідає $x_{Al}^{I} = 0$). Щоб підвищити концентрацію дірок в епітаксійних шарах, необхідно підвищувати температуру початку епітаксійного нарощування, або ж вводити акцепторну домішку, яка має більший коефіцієнт сегрегації, ніж галій. До таких домішок належить алюміній. Проте використання алюмінію в рідиннофазній епітаксії кремнію має свої особливості. Додавання алюмінію в невеликих кількостях (0,1–2,0 ваг. %) очищає галієвий розплав від фонового кисню і сприяє кращому змочуванню підкладки. В більших кількостях алюміній істотно збільшує розчинність кремнію і це потрібно враховувати під час проведення епітаксійних процесів, коригуючи криву ліквідуса в системі галій-кремній.

На рис. З наведені отримані нами експериментальні дані з залежності концентрації дірок в епітаксійних шарах кремнію від кількості алюмінію в галієвих розчинах-розплавах. Серія експериментів з нарощування шарів кремнію проводилась в температурному інтервалі 750–650 °C. Товщини досліджуванних шарів становили 18–22 мкм. Як видно із рис.З додавання алюмінію від 0 до 1,6 ваг. % у галієвий розплав спричиняє зростання концентрації дірок від 6·10¹⁷ см⁻³ до 4·10¹⁹ см⁻³.



Рис. 3. Залежність концентрації дірок від концентрації алюмінію в епітаксійних шарах p-Si кристалізованих із Ga-Al (am %) розчинів-розплавів в температурному інтервалі 750–650 $^{\circ}$ C

Визначення залежності товщини епітаксійних шарів p-Si, що кристалізувались із Ga+ Al 0,2 ваг. % розчинів-розплавів від часу кристалізації проводилось на основі результатів, отриманих у двох серіях експериментів. У першій серії експериментів епітаксійні шари p-Si нарощувались із розплавів Ga+Al 0,2 ваг. % переохолоджених, відносно температури ліквідуса, на $\Delta T=5$ °C. У другій серії – епітаксійні шари p-Si нарощувались із розплавів того самого складу, проте, величина переохолодження розплаву становила $\Delta T=12$ °C. Величина ростового зазору у всіх експериментах була однаковою і становила 1,5 мм.

Залежність товщини епітаксійних шарів p-Si від часу кристалізації з Ga-Al (ат %) розчиніврозплавів отримана на основі двох серій експериментів наведена на рис. 4.

Вид двох кривих (1 і 2) на рис. 4 є ідентичний. Перша ділянка цих кривих, для інтервалу кристалізації 10–40 хв є лінійною, а для другої – (50–100 хв) характерною є тенденція до насичення. Більша крутизна першої ділянки порівняно із другою, пояснюється початковим перенасиченням

розчину-розплаву. Цим же можна пояснити дещо більшу крутизну кривої 2 (рис. 4) порівняно із кривою 1. Зменшення швидкості кристалізації через 40–50 хв, після контакту розплаву із підкладкою, зумовлене відсутністю початкового пересичення розчину-розплаву і домінуванням під час кристалізації шарів кремнію тільки дифузійної складової, оскільки швидкість зниження температури була низькою – 0,6 С/хв [4].



Рис. 4. Залежність товщини епітаксійних шарів р-Si від часу кристалізації із Ga-Al (0,2 ваг. %) розчинів-розплавів: 1 – попереднє пересичення розплаву ΔT=5°C; 2 – попереднє пересичення розплаву ΔT=12 °C

Висновки

Визначено оптимальний склад Ga-Al(0,2 ваг.%) розчинів-розплавів ненасичених кремнієм в яких за температур 800–750 °C забезпечується найкраща морфологія травленої поверхні кремнієвих підкладок. Досліджено залежність концентрації дірок в епітаксійних шарах p-Si кристалізованих в температурному інтервалі 750–650 °C із галієвих розплавів у разі зміни в них концентрації алюмінію від 0 до 1,6 ваг. %. Встановлено, що при концентраціях алюмінію 1,5–1,6 ваг. % концентрація дірок досягає величини – $4 \cdot 10^{19}$ см⁻³, а отже, забезпечується можливість кристалізації сильно легованих шарів кремнію р-типу провідності.

1. Критская Т.В. Управление свойствами и разработка промышленной технологии монокристалического кремния для электроники и солнечной энергетики. Диссертация доктора техн. наук: 05.16.03 / Татьяна Владимировна Критская. – Запорожье, 2006. – 375 с. 2. Кожитов Л.В., Липатов В.В., Тимошин А.С., Волков М.П. Жидкофазная эпитаксия кремния. – М.: Металлургия, 1989. З. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкофазная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. – М. Сов. Радио, 1975. – 328 с. 4. Белогорохов А.И., Омельяновский Э.М., Пахомов А.В., Поляков А.Я. Проявления взаимодействия водорода с собственными структурными дефектами в полупроводниках // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 129, вып. 10. – С. 2886–289.