

М. С. КУКУРУДЗЯК^{1,2}, А. М. КУКУРУДЗЯК²

Україна, м. Чернівці, ¹Центральне конструкторське бюро «Ритм»,

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

E-mail: mykola.kukurudzyak@gmail.com; makoviychuk.anastasiya@gmail.com

УТВОРЕННЯ ДЕФЕКТІВ НА ПОВЕРХНІ Si-ПІДКЛАДОК В ПРОЦЕСІ ТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ ЗОЛОТА

При виготовленні кремнієвих фотоприймачів помічено деградацію їхніх параметрів після етапу формування контактних площадок методом термічного напилення золота. Під час дослідження зразків у селективному травнику виявлено комплекси структурних дефектів, які сприяли погіршенню параметрів, зокрема зростанню темнових струмів, а іноді й виникненню пробою p–n-переходу. Дослідження причин появи цих дефектів показало, що вони утворюються внаслідок локального плавлення кремнію при потраплянні на нього “крапель” золота із температурою, більшою за температуру плавлення кремнію, внаслідок кипіння у випарнику. Встановлено, що використання дроту супроводжується інтенсивнішою появою “крапель” золота, ніж при використанні корольків.

Ключові слова: кремній, дислокація, пробій, фотодіод, темновий струм.

Україна є одним із провідних виробників кремнієвих p–i–n-фотодіодів (ФД) загального та спеціального призначення. Науково-виробниче об'єднання «Акціонерне товариство ЦКБ Ритм» гідно конкурує на світовому ринку із такими компаніями, як Hamamatsu photonic (Японія), Excelitas Technologies Corp. (Тайвань), First Sensor AG (Німеччина) та ін. Для подальшої спроможності конкурування необхідно постійно поліпшувати параметри продукції, оптимізувати технологію виробництва та використовувати найсучасніші методи та технічні засоби. Ключовим аспектом при цьому є забезпечення високого відсотка виходу придатної продукції, а також пошуки систематичних видів браку та методів їх усунення. Кремнієві фотоприймачі, зокрема p–i–n-ФД, є широкоживаними сенсорами оптичного випромінювання, а з науково-технічним розвитком постійно зростають вимоги до параметрів та надійності цих елементів твердотільної електроніки.

В процесі виготовлення кремнієвих p–i–n-фотодіодів нами фіксувалася деяка деградація параметрів виробів після етапу термічного напилення золота для формування контактних площадок. Зокрема, спостерігалось зростання темнових струмів I_T фоточутливих елементів (ФЧЕ), розкид величини I_T по фоточутливих елементах в багатоелементних ФД та рідше — пробій p–n-переходу [1]. Така деградація параметрів потребувала дослідження для виявлення її причин та механізмів.

Аналіз доступних джерел показує, що проблеми утворення металізованих контактів та електродів активно вивчаються. Зокрема, автори [2] дослідили отримання золотих контактів до CdZnTe й встановили, що більш гладку морфологію має шар золота, утворений термічним напиленням, але при цьому багато

частинок виступають над поверхнею, що призводить до більш високої середньоквадратичної шорсткості, ніж у шарах золота, нанесених хімічним способом. У [3] вивчався вплив різних структур контактів на характеристики детекторів CdMgTe. Контактні площадки були виготовлені методом вакуумного випаровування та хімічного осадження з матеріалів Au та Al. Результати показали, що детектори CdMgTe із структурою електродів Au/CdMgTe/Al, утворених методом вакуумного випаровування, мають ліпші електричні властивості. В [4] досліджували вплив методів напилення та типу металевих контактів на дефекти (зокрема, генерацію оксидних плівок), що утворюються на межі розділу «метал — напівпровідник» в детекторах. Встановлено, що при застосуванні термічного напилення Au утворюється більш товста плівка оксиду TeO₂, ніж у разі методів хімічного осадження. Хімічно осаджений Au має більшу взаємну дифузію між контактом і матеріалом CdZnTe, ніж отриманий методами випаровування. В [5] розглянуто низку типових механізмів деградації термоелектричних матеріалів у процесі їх функціонування у складі термоелектричних генераторних модулів. Серед них дифузія та самодифузія у термоелектричних матеріалах та контактних структурах, втрата легувальних домішок термоелектричними матеріалами внаслідок сублімації, утворення у контактних структурах інтерметалічних сполук, накопичення структурних дефектів під впливом теплових та механічних навантажень, механічне руйнування термоелектричних гілок, контактних структур та інших елементів конструкції модулів, хімічна взаємодія складових термоелектричних матеріалів з іншими елементами конструкції модулів.

При всьому цьому, серед літературних джерел не було знайдено результатів досліджень погіршення

параметрів ФД після термічного напилення Au, з чим стикнулися автори під час виготовлення кремнієвих *p-i-n*-фотодіодів. Тому метою цієї роботи було встановлення причин такого погіршення, а також пошук способів його уникнення.

Експериментальні зразки та методика проведення досліджень

Дослідження проводились на кремнієвих чотириелементних *p-i-n*-ФД з охоронним кільцем, призначених для детектування випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 1064$ нм. ФД виготовлялись за дифузійно-планарною технологією згідно з технологічними режимами, наведеними у [6]. Вихідним матеріалом слугував монокристалічний бездислокаційний кремній *p*-типу орієнтації [111] з питомим поверхневим опором $\rho \approx 18\text{—}22$ кОм·см та часом життя нерівноважних носіїв заряду $\tau \approx 1,8\text{—}2,2$ мс. Технологічний процес складався з комплексу термічних операцій та фотолітографій: напівпровідникові підкладки окислювались; проводилась фотолітографія для створення вікон під дифузію фосфору; дифузія фосфору (загонка) в лицьову сторону для створення ФЧЕ та охоронного кільця *n*⁺-типу; розгонка фосфору в атмосфері кисню для перерозподілу легувальної домішки, збільшення глибини *n*⁺-*p*-переходу та утворення просвітлювального покриття; дифузія бору у зворотну сторону підкладки для створення омичного контакту *p*⁺-типу; фотолітографія для створення контактних вікон; напилення Cr–Au на лицьову та зворотну сторони.

Плівки Au з адгезійним підшаром Cr наносились термічним напиленням у вакуумі при значенні тиску $P = 10\text{—}5$ мм рт. ст. та температурі підкладок $T = 200^\circ\text{C}$ з подальшим впалюванням.

Відомо, що причинами зростання I_T можуть бути механічні пошкодження поверхні кристалів під час операції металізації чи погана хімічна обробка, але в нашому випадку ці причини виключаються, оскільки до і після термічного напилення проводився контроль зовнішнього вигляду кристалів. Крім того, у випадку неналежної хімічної обробки адгезія металу до кремнію була б поганою, подібною до напилення золота на кремній без підшару хрому (чи з шаром товщиною ≤ 10 нм [7]), як це видно з **рис. 1**.

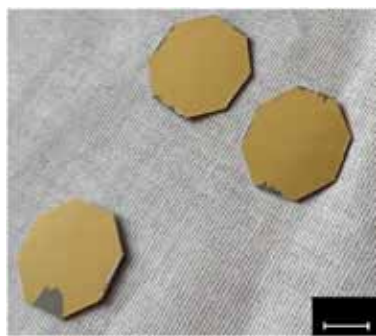


Рис. 1. Кристал ФД з поганою адгезією Au

Для дослідження структурної досконалості поверхні підкладок після операцій напилення проводилось селективне травлення в розчині Сіртля [8]. Морфологія поверхні Au та Si досліджувалась за допомогою мікроскопів різного збільшення та атомно-силового мікроскопа NT-206. Темнові струми ФД вимірювались при напрузі зміщення $U_{зм} = 120$ В.

Результати досліджень та їх обговорення

Характер зростання I_T встановлювався за вольт-амперними характеристиками (ВАХ) зразків, які були придатні до вакуумного напилення, та відбракованих після металізації.

Крива 1 на **рис. 2** відповідає ВАХ придатного кристала (придатного ФЧЕ) ФД, криві 2, 3 — відбракованих за різних причин. Крива 2 отримана у випадку збільшення I_T через поверхневу та об'ємну генераційні складові темнового струму, які зростають при збільшенні кількості структурних дефектів чи збільшенні їх перерізу захоплення [6]. Крива 3 відповідає пошкодженню кристала дефектами, які зруйнували структуру *p-n*-переходу або утворили локальне збільшення його глибини, що стало місцем підвищеної напруженості електричного поля. Відповідно, ці фактори призвели до пробою *p-n*-переходу при високих $U_{зм}$ [9].

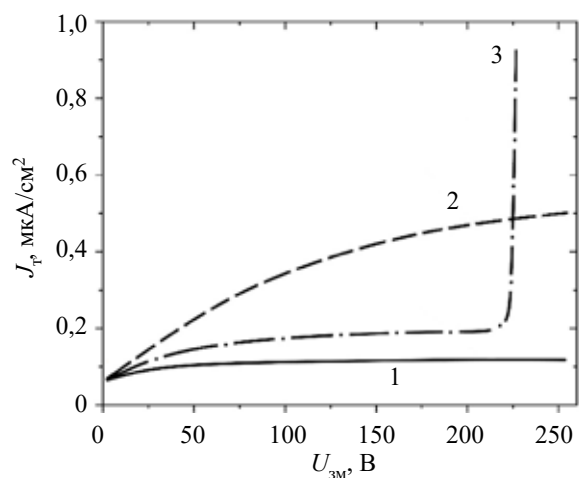


Рис. 2. Обернені гілки ВАХ фотодіодів з придатним (1) та бракованими (2, 3) кристаллами

Для визначення причин зростання темнового струму та пробою *p-n*-переходу досліджувалась структурна досконалість та морфологія пластин після процесу металізації. На поверхні підкладок після напилення Au виявлено локальні потовщення плівки золота, спричинені кипінням металу у випарнику та потраплянням “крапель” Au на підкладки (**рис. 3, а, б**). В місцях локалізації цих “крапель” утворювався товстіший, часто гостроконечний, шар золота, який потребував тривалішого травлення під час фотолітографії. Це призводило до розтравлення і, як наслідок, зміни заданої форми та розміру контактних площадок. Описані утворення можуть та-

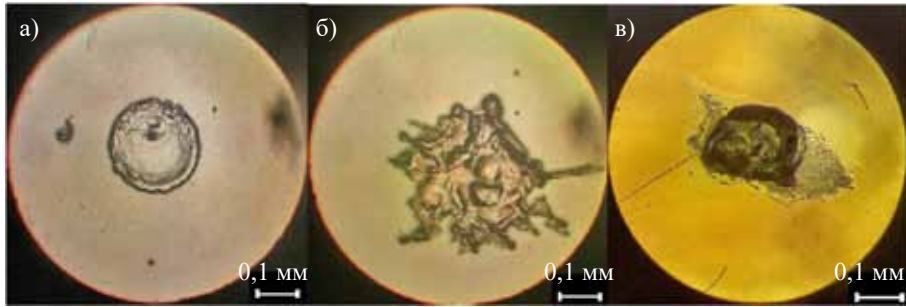


Рис. 3. Зображення “крапель” Au (а, б) та порушення структури кремнію після їх механічного знімання (в)

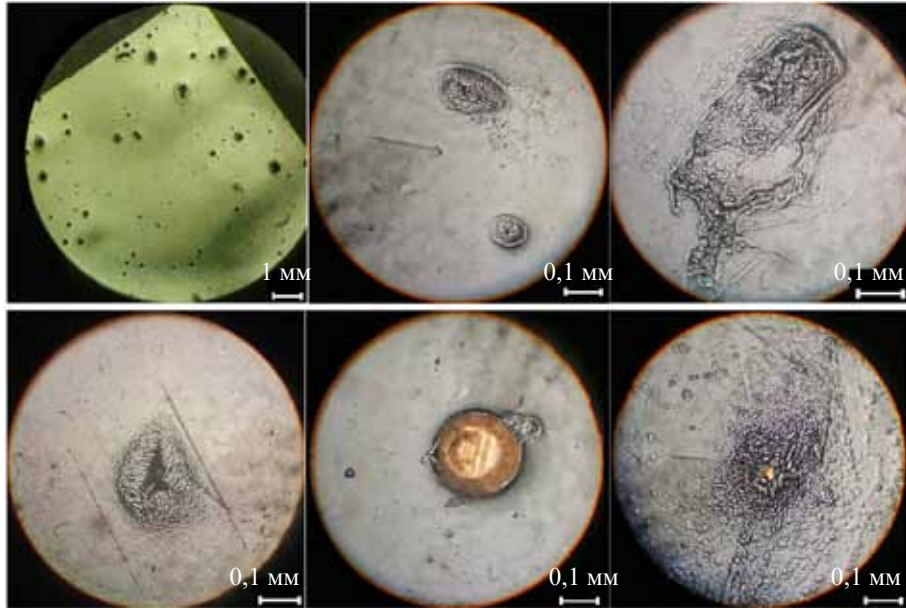


Рис. 4. Зображення порушеної поверхні підкладок після селективного травлення

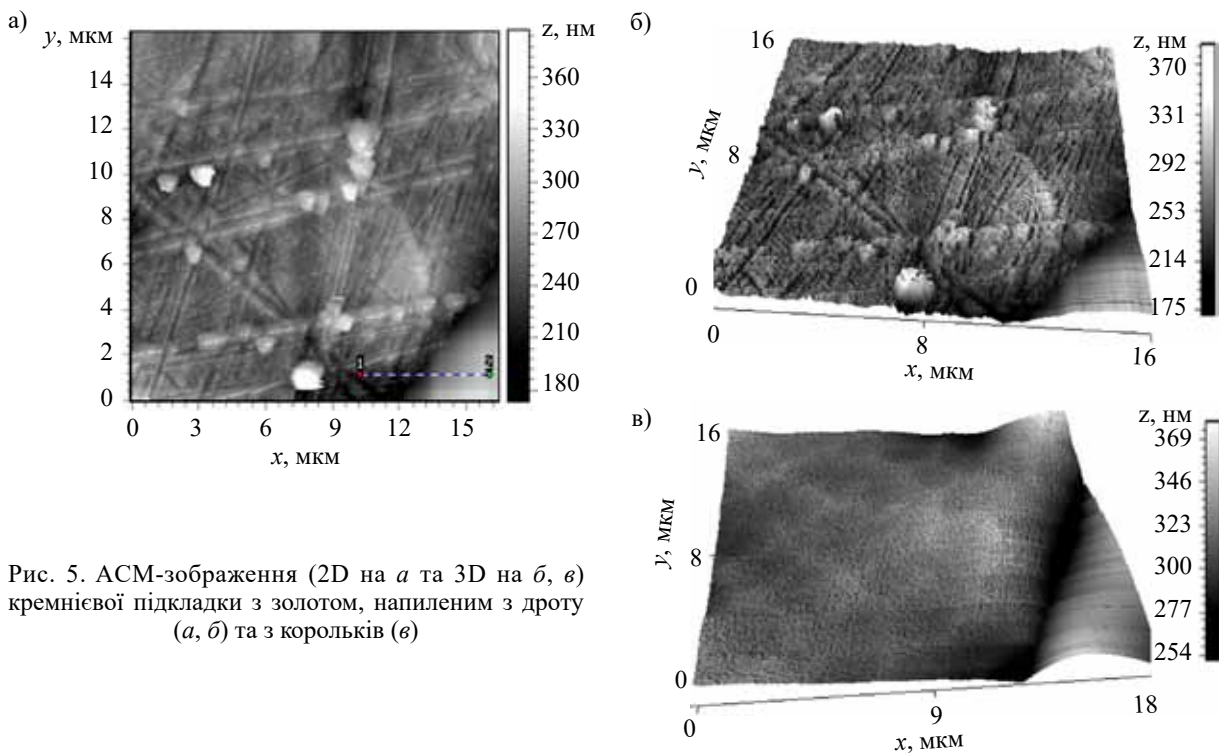


Рис. 5. АСМ-зображення (2D на а та 3D на б, в) кремнієвої підкладки з золотом, напильним з дроту (а, б) та з корольків (в)

кож утворювати подряпини на фотошаблоні. При механічному зніманні “крапель” спостерігалось порушення структури кремнію, що свідчило про вплавлення Au в підкладку (рис. 3, в).

Для дослідження дефектоутворення на поверхні пластин, спричиненого зазначеним явищем, браковані зразки оброблялись в селективному травнику. Послідовно стравлювалися шари Au, Cr та SiO₂. Під час огляду поверхні бракованих кристалів під мікроскопом з різним збільшенням були виявлені комплекси структурних дефектів у формі кратерів, що являли собою скупчення хаотично розміщених дислокацій та точкових дефектів (рис. 4). Встановлено, що напilenня Au з дроту супроводжується інтенсивнішим “засміченням” підкладок “краплями” золота, ніж при використанні корольків. Визначення механізму цього явища потребує додаткових досліджень.

Для оцінки морфології поверхні Au після обох варіантів напilenня зразки досліджувались за допомогою атомно-силового мікроскопа. Як видно з рис. 5, шорсткість поверхні у випадку напilenня з дроту значно вища, ніж при напilenні з корольків (рельєф поверхні на рис. 5, в отримано хімікодинамічним поліруванням Si-підкладок).

Висновки

Дослідження показали, що під час термічного напilenня Au можуть виникати локальні потовщення плівки золота, спричинені кипінням металу у випарнику та потраплянням його “крапель” на підкладку з вплавленням Au у підкладку. В результаті цього утворюються комплекси структурних дефектів у формі кратерів, що являють собою скупчення хаотично розміщених дислокацій та точкових дефектів, які можуть сприяти погіршенню темнових струмів ФД чи пробою *p-n*-переходу. Оскільки напilenня із дроту супроводжується інтенсивнішим “засміченням” підкладок “краплями” золота, ніж при використанні корольків, можна рекомендувати проводити напilenня з дроту для зворотної сторони підкладок, де дефектоутворення є менш критичним, а на лицьову сторону — напilenня із корольків.

Для уникнення чи мінімізації утворення описаних дефектів можна проводити напilenня із закритих випарників або збільшити час напilenня на заслінку при плавленні золота, однак ці методи збільшують розхід дорогоцінного металу. Також можна використовувати інші види напilenня, які забезпечують належну якість та адгезію отриманих плівок, зокрема іонно-плазмові чи катодні напilenня.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Кукурудзяк М. С., Кукурудзяк А. М. Дефектоутворення на поверхні кремнієвих підкладок при термічному напilenні золота. *Труди 24-ї МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології»*, 2023, Україна, Одеса, с. 101–102.
2. Bell S. J., Baker M. A., Duarte D. D. et al. Comparison of the surfaces and interfaces formed for sputter and electroless deposited gold contacts on CdZnTe. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 427, part A, pp. 1257–1270. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.077>
3. Yu P., Gao P., Jiang B. et al. Effects of electrode fabrication on electrical properties of CdMgTe room temperature radiation detectors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, vol. 153, article no. 107178. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107178>
4. Zheng Q., Dierre F., Franc J. et al. Investigation of generation of defects due to metallization on CdZnTe detectors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, vol. 45, no. 17, article no. 175102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/17/175102>
5. Горський П. В. Типові механізми деградації термоелектричних матеріалів та шляхи зниження їх впливу на надійність термоелектричних модулів. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2022, т. 23, № 3, с. 505–516. <https://doi.org/10.15330/pess.23.3.505-516>
6. Кукурудзяк М. С., Добровольський Ю. Г. Кремнієвий *p-i-n* фотодіод із підвищеною імпульсною чутливістю. *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2021, № 1–2, с. 61–67. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2021.1-2.61>
7. Kukurudziak M. S., Maistruk E. V. Influence of chromium sublayer on silicon P-I-N photodiodes responsivity. *Proc. SPIE 12126, Fifteenth International Conference on Correlation Optics*, Ukraine, Chernivtsi, 2021, 121261V. <http://dx.doi.org/10.1117/12.2616170>
8. Abdullin F. A., Pautkin V. E., Pecherskaya E. A. et al. Application of the selective silicon etching methods for estimation of the wafers quality in the micromechanical sensors. In *2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED)*, Prague, Czech Republic, 2019, pp. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1109/SED.2019.8798467>
9. Setera B., Christou A. Challenges of overcoming defects in wide bandgap semiconductor power electronics. *Electronics*, 2022, vol. 11, iss. 1, article no. 10. <http://dx.doi.org/10.3390/electronics11010010>

Дата надходження рукопису
до редакції 30.04 2023 р.

Опис статті для цитування:

Кукурудзяк М. С., Кукурудзяк А. М. Утворення дефектів на поверхні Si-підкладок в процесі термічного напilenня золота. *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2023, № 3–4, с. 47–51. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2023.3-4.47>

Cite the article as:

Kukurudziak M. S., Kukurudziak A. M. Defects formation on the surface of Si-substrates during thermal sputtering of gold. *Technology and design in electronic equipment*, 2023, no. 3–4, pp. 47–51. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2023.3-4.47>

DEFECTS FORMATION ON THE SURFACE OF Si-SUBSTRATES
DURING THERMAL SPUTTERING OF GOLD

Silicon photodetectors, in particular p–i–n photodiodes, are widely used as sensors of optical radiation. With technological advances, the requirements for the parameters and reliability of these elements of solid-state electronics are increasing sharply, thus improving these characteristics is an important task. During the production of silicon photosensors, parameters were observed to degrade after the stage of forming contact pads by thermal sputtering of chrome-gold. Examination of the samples in the selective etchant allowed discovering the complexes of structural defects, which contributed to the deterioration of the parameters, in particular, the growth of dark currents. When investigating the causes of the appearance of these defects, it was established that they were formed as a result of local melting of silicon when gold “drops” hit it with a temperature higher than the melting temperature of silicon due to boiling in the evaporator. It was established that the use of wire is accompanied by a more intensive appearance of gold drops than when using beads. It was also noticed that the roughness of the morphology in the case of sputtering from a wire is significantly higher than in the case of sputtering from beads. It is noted that after the metallization is formed, photolithography is performed on the front side of the substrates to form contact pads, and considering the possibility of etching due to the presence of gold thickenings, it is better to spray on the front side from crowns. Wire spraying should be used for the reverse side of substrates, where defect formation is less critical. The formation of the described defects can be minimized by using spraying from closed evaporators or by increasing the time of spraying on the shutter during gold melting.

Keywords: silicon, dislocation, breakdown, photodiode, dark current.

REFERENCES

1. Kukurudzyak M.S., Kukurudzyak A.M. Defect formation on the surface of silicon substrates during thermal sputtering of gold. *Proc. of the 24th ISPC “Modern Information and Electronic Technologies”*, 2023, Ukraine, Odesa, pp. 101–102. [Ukr]
2. Bell S. J., Baker M. A., Duarte D. D. et al. Comparison of the surfaces and interfaces formed for sputter and electroless deposited gold contacts on CdZnTe. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 427, part A, pp. 1257–1270. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.077>
3. Yu P., Gao P., Jiang B. et al. Effects of electrode fabrication on electrical properties of CdMgTe room temperature radiation detectors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, vol. 153, article no. 107178. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107178>
4. Zheng Q., Dierre F., Franc J. et al. Investigation of generation of defects due to metallization on CdZnTe detectors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, vol. 45, no. 17, article no. 175102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/17/175102>
5. Gorskyi P. V. Typical mechanisms of degradation of thermoelectric materials and ways of reducing their influence on the reliability

of thermoelectric modules. *Solid State Physics and Chemistry*, 2022, vol. 23, no. 3, pp. 505–516. <https://doi.org/10.15330/pssc.23.3.505-516> [Ukr]

6. Kukurudziak M. S., Dobrovolskyi Y. G. Silicon p–i–n photodiode with increased pulse sensitivity. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2021, no. 1–2, pp. 61–67. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2021.1-2.61> [Ukr]

7. Kukurudziak M. S., Mastruk E. V. Influence of chromium sublayer on silicon P-I-N photodiodes responsivity. *Proc. SPIE 12126, Fifteenth International Conference on Correlation Optics*, Ukraine, Chernivtsi, 2021, 121261V. <http://dx.doi.org/10.1117/12.2616170>

8. Abdullin F. A., Pautkin V. E., Pecherskaya E. A. et al. Application of the selective silicon etching methods for estimation of the wafers quality in the micromechanical sensors. In *2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED)*, Prague, Czech Republic, 2019, pp. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1109/SED.2019.8798467>

9. Setera B., Christou A. Challenges of overcoming defects in wide bandgap semiconductor power electronics. *Electronics*, 2022, vol. 11, iss. 1, article no. 10. <http://dx.doi.org/10.3390/electronics11010010>