

ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ p - n -ПЕРЕХОДОВ СПЛАВНЫХ ДИОДОВ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ю.В. Басихин, О.И. Яковлев, А.Д. Сулимин, А.И. Трубецкой
(Новосибирск)

В в е д е н и е

Проблема защиты поверхности p - n -переходов полупроводниковых приборов имеет первостепенное значение для полупроводниковой электроники. Решается эта задача различными методами. Имеются два основных направления осуществления процесса защиты поверхности неорганическими диэлектриками.

Первое направление заключается в выращивании диэлектрика за счет химических реакций с использованием вещества защищаемого кристалла. Осуществление процесса выращивания предполагает диффузию компонентов через формируемый защитный слой.

Второе направление заключается в наращивании диэлектрика на защищаемую поверхность с постановкой его компонентов из внешних источников. При этом с диффузией компонентов через защитную пленку диэлектрика следует считаться лишь только в том случае, если процессы наращивания осуществляются при повышенных температурах.

Особенностью способа получения пленок двуокиси кремния

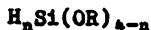
из кремнийорганических соединений при возбуждении поверхностных химических реакций ионами и электронами [1, 2] является возможность осуществления процесса получения диэлектрической пленки при пониженных температурах с целью предотвращения воздействия диффузионных процессов в теле кристаллического прибора на его электрические характеристики.

В настоящем сообщении приводятся предварительные результаты по защите кремниевых сплавных диодов при использовании пленки двуокиси кремния, полученной при пониженных температурах.

Методика эксперимента

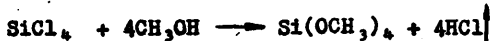
I. Синтез реагента

В качестве исходного вещества для получения плёнок двуокиси кремния можно использовать летучие соединения кремния, из которых наиболее пригодными являются соединения типа:



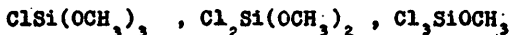
где $n = 0, 1, 2, 3, 4$, а R — органический радикал. (Из этих соединений наиболее устойчивы при хранении $Si(OR)_4$).

В опытах по защите поверхности полупроводниковых приборов в качестве реагента использовался тетраметоксисилан. Синтез $Si(OR)_4$ вели по реакции



прикапыванием четыреххлористого кремния в токе сухого азота к абсолютированному с помощью натрия и диметилфталата метиловому спирту, взятому с 30% избытком от стехиометрии. Во время синтеза проводилось непрерывное перемешивание реакционной смеси, которая находилась при температуре около $-10^\circ C$. По окончании прикапывания $SiCl_4$ перемешивание проводилось еще в течение 2 часов при комнатной температуре.

С целью удаления в осадок промежуточных продуктов реакции



и непрореагировавшего $SiCl_4$ через реакционную смесь в конце синтеза пропускали сухой аммиак NH_3 [3].

При разгоне отбирались фракции $I_{18} + I_{24}^{\circ}\text{C}$ и дважды перегонялись с дефлегматором или один раз в ректификационной колонке с 36 теоретическими тарелками. Предпринятый анализ соединения $\text{Si}(\text{OSi})_4$ подтвердил его чистоту с точностью до шестого знака после запятой.

2. Подготовка образцов

Пластины кремния марки КЭФ 15/05 толщиной $350 + 400$ мкм подвергались химической полировке в кислотном травителе типа СР, с одной стороны снималось $70 + 100$ мкм.

Для исследования защитных свойств пленок двуокиси кремния и оценки уровня повреждений поверхности, вносимых процессом, были использованы модели диодов, приготовленные вплавлением дозированных навесок алюминия с шагом 2 мм в кремниевые пластины.

3. Порядок проведения эксперимента

Пластина кремния укреплялась на подложке-держателе и помещалась в реактор [4], находящийся в вакуумной камере. После откачки вакуумной камеры до давления $(2 + 3) \times 10^{-6}$ тор в нее проводился напуск реагента до требуемого давления (измерения проводились ионизационным манометром ЛМ-2). Напуск кислорода проводился в ионизационную камеру реактора до достижения давления $(2 + 3) \times 10^{-4}$ тор в технологической камере. Контроль давления реагента осуществлялся в начале и конце опыта, суммарное давление реагента и кислорода поддерживалось постоянным в течение опыта регулировкой натекания кислорода.

После установления давления реагента и кислорода включалась электронная схема нейтрализации заряда, генератор синусоидального напряжения, и затем подавалось напряжение на электроды ионизационной камеры. По завершении процесса выключение аппаратуры проводилось в обратном порядке.

Пластины с моделями диодов подвергались следующим воздействиям: отжиг в токе водорода при температуре 400°C в течение 30 минут; циклирование - четыре цикла по 20 минут $+150^{\circ} + -60^{\circ}\text{C}$, выдержка в камере влаги (98% влажности при 40°C) в течение 96 часов. После каждой операции производились замеры токов обратной ветви вольт-амперной характеристики.

В режиме $P_{\text{ост}} = 5 \times 10^{-6}$ тор, $P_{\text{об}}$ (реак. + кислород) = $(2,5-3,5) \times 10^{-4}$ тор, напряжение модуляции 5 в (эфф.), частота модуляции = 500 кГц, ток разряда 30×10^{-3} а, напряжение разряда ионизационной камеры 400 в, была проведена защита моделей сплавных диодов. Во время процесса давление реагента изменялось от 1×10^{-4} до $0,7 \times 10^{-4}$ тор.

Количество одновременно защищаемых моделей сплавных диодов 300 шт. Защите подвергались 7 партий диодов (по 300 шт в партии). Длительность процесса защиты 40 минут (6 партий). Для последней партии длительность процесса защиты 90 минут. При этом толщина пленки составила 1,5 мкм. Среднее значение обратных токов, поступающих на защиту переходов $(2 + 4) \times 10^{-9}$ а. Результаты испытаний моделей диодов сведены в таблицу 1. Уровень токов моделей диодов при 150 в сразу после нанесения защитной пленки составил 7×10^{-8} а. При этом приборов с током > 1 мка при 150 в было 7%. Уровень обратных токов при 150 в составляет после отжига в водороде 400°C 30 минут $- 8 \times 10^{-8}$ а, после 4 циклов $-60 + 150^\circ\text{C}$ $- 5,5 \times 10^{-8}$ а, после 4 суток камеры влаги $- 6,6 \times 10^{-8}$ а.

Процент брака после указанных испытаний составил 8,1; 6,3; 12,2% соответственно. Бракованные переходы не исключались из партии при последующих испытаниях. После нанесения пленки двуокиси кремния модели диодов не герметизировались.

Была проведена защита поверхности переходов моделей кремниевых полупроводниковых диодов.

Результаты испытаний моделей диодов на стабильность параметров представлены в таблице 2. Результаты испытаний (таблица 2) показывают, что параметры моделей приборов не выходят за пределы нормы для диодов соответствующего типа. После 500 часов работы модели диодов не обнаружили изменения своих параметров.

Результаты исследования позволяют утверждать, что при соответствующей доработке предложенный способ защиты поверхности р-п-переходов может быть применен в технологии производства полупроводниковых приборов.

Т а б л и ц а I

№ п/п	Тоб. ср. после опыта (мкс)	% брака после опыта Тобр. > I, Iка)	Тоб. ср. после опыта 400 Со (30 мин) в Н ₂ (мкс)		% брака после опыта		Тоб. ср. после пиллирования (мкс)		% брака после пиллирования		Тоб. ср. после камер влаги (мкс)		% брака после камер влаги		% брака после камер влаги (Тоб. > 0, I мкс)
			50в	150 в	50в	150в	50в	150в	50в	150в	50в	150в	50в	150в	
1	0,070	2	0,031	0,067	8	7	0,041	0,081	5	8	0,011	0,011	0	9,0	2
2	0,045	9,3	-	-	-	-	0,025	0,011	3	9	0,076	0,136	2,0	18,0	16,0
3	0,044	2,3	-	-	-	-	0,011	0,041	1	1	0,006	0,012	0	2,0	0
4	0,090	12,2	0,041	0,064	5,8	6,2	0,018	0,022	2,7	4,0	0,011	0,03	8	21,8	26,7
5	0,081	2,5	0,095	0,125	5,5	15,4	0,17	0,131	1,2	12,4	0,025	0,168	1,2	15,4	9,0
6	0,075	3,0	0,035	0,063	1,8	5,8	0,031	0,061	1,8	7,4	0,021	0,045	4,0	16,0	10,7
7	0,080	17,6	0,055	0,072	0	7	0,08	0,086	1,1	2,2	0,028	0,057	0	3,5	6
Сред. ариф.	0,070	7,0	0,051	0,08	3,0	8,1	0,032	0,055	2,2	6,3	0,026	0,066	2,2	12,2	10,1

Т а б л и ц а 2

Дата	30/XI- 66 года				24/XI				26/XI				3/I-67 г				12/I-67 г			
Вид. исп.	Начальный з а м е р				100 час.				Через сутки				300 ч.				500 час.			
Условия	$\pm 25 \pm 10^{\circ}\text{C}$				$\pm 120^{\circ}\text{C}$				$\pm 25^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$				$\pm 25 \pm 10^{\circ}\text{C}$				$\pm 25 \pm 10^{\circ}\text{C}$			
Обознач.	U пр	Iобр	Iобр	Iобр	U пр	Iобр	Iобр	Iобр	U пр	Iобр	Iобр	Iобр	U пр	Iобр	Iобр	Iобр	U пр	Iобр	Iобр	Iобр
Ед. изм.	в	мка	мка	мка	в	мка	мка	мка	в	мка	мка	мка	в	мка	мка	мка	в	мка	мка	мка
Режим	Юма	Зв	Зв	Зв	Юма	Зв	Зв	Зв	Юма	Зв	Зв	Зв	Юма	Зв	Зв	Зв	Юма	Зв	Зв	Зв
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	10	11	12	10	11	12	10	12
	0,94	0,001	0	0,86	0,79	0,61	0,94	0,004	0,86	0,002	0,94	0,001	0,94	0,001	0,94	0,001	0,94	0,001	0,94	0,001
	0,92	0,002	0	0,8	0,77	0,24	0,92	0,008	0,92	0,002	0,92	0,001	0,92	0,002	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,84	0,004	0	0,26	0,72	0,24	0,85	0,005	0,84	0,002	0,85	0,002	0,84	0,002	0,85	0,002	0,85	0,002	0,85	0,002
	0,92	0,001	0	0,25	0,79	0,2	0,92	0,011	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,91	0,002	0	0,25	0,78	0,22	0,91	0,012	0,90	0,002	0,91	0,001	0,90	0,002	0,91	0,002	0,91	0,002	0,91	0,002
	0,92	0,001	0	0,18	0,80	0,15	0,92	0,011	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,90	0,001	0	0,22	0,77	0,16	0,90	0,008	0,89	0,001	0,90	0,001	0,89	0,001	0,90	0,001	0,90	0,001	0,90	0,001
	0,92	0,001	0	0,88	0,78	0,19	0,92	0,012	0,91	0,001	0,92	0,001	0,91	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,88	0,044	-0,02	0,4	0,75	0,25	0,89	0,042	0,88	0,008	0,88	0,008	0,88	0,008	0,88	0,008	0,88	0,008	0,88	0,008
	0,92	0,005	+0,025	0,2	0,79	0,15	0,92	0,002	0,91	0,001	0,92	0,001	0,91	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,87	0,1	0	1,7	0,75	1,4	0,87	0,094	0,87	0,062	0,87	0,062	0,87	0,062	0,88	0,061	0,88	0,061	0,88	0,061
	0,92	0,002	0	0,5	0,76	0,4	0,92	0,002	0,91	0,002	0,92	0,002	0,91	0,002	0,92	0,002	0,92	0,002	0,92	0,002
	0,92	0,001	0	0,28	0,78	0,24	0,93	0,005	0,92	0,001	0,93	0,005	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001	0,92	0,001
	0,94	0,002	0	0,28	0,81	0,2	0,94	0,006	0,94	0,002	0,94	0,006	0,94	0,002	0,94	0,002	0,94	0,002	0,94	0,002

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,90	0,001	0	1,2	0,77	1,8	0,90	0,007	0,89	0,002	0,90	0,002
0,82	0,001	0	0,21	0,71	0,19	0,82	0,005	0,82	0,002	0,83	0,001
0,96	0,002	0	0,55	0,82	0,27	0,96	0,007	0,96	0,002	0,96	0,002
0,89	0,002	0	0,27	0,76	0,27	0,90	0,006	0,89	0,002	0,90	0,002
0,89	0,002	0	0,32	0,76	0,31	0,90	0,005	0,89	0,016	0,90	0,008
0,82	0,001	0	0,29	0,70	0,31	0,83	0,007	0,82	0,002	0,84	0,001
0,86	0,001	0	0,22	0,75	0,23	0,88	0,005	0,88	0,001	0,88	0,001
0,92	0,004	0	0,32	0,76	0,36	0,92	0,007	0,91	0,002	0,92	0,002
0,88	0,001	0	0,12	0,75	0,15	0,86	0,006	0,87	0,002	0,88	0,001
0,88	0,004	+0,036	1,18	0,75	0,18	0,88	0,007	0,88	0,002	0,88	0,002
0,85	0,001	0	0,21	0,73	0,19	0,86	0,006	0,85	0,002	0,86	0,001
0,86	0,001	0	0,22	0,73	0,21	0,86	0,005	0,86	0,002	0,87	0,001
0,94	0,028	-0,006	0,3	0,78	0,32	0,94	0,005	0,93	0,002	0,94	0,002
0,88	0,001	0	0,24	0,75	0,25	0,89	0,005	0,86	0,002	0,89	0,001
0,52	0,004	0	0,23	0,77	0,2	0,90	0,004	0,91	0,008	0,92	0,002
0,89	0,001	0	0,24	0,76	0,23	0,89	0,003	0,88	0,002	0,89	0,001
0,92	0,002	0	0,24	0,78	0,2	0,91	0,007	0,90	0,002	0,92	0,001
0,86	0,088	-0,004	0,66	0,74	0,56	0,86	0,092	0,86	0,063	0,87	0,062
0,92	0,01	0	0,26	0,76	0,25	0,92	0,015	0,91	0,005	0,92	0,008
0,98	0,18	-0,06	0,27	0,76	0,26	0,94	0,085	0,93	0,021	0,94	0,008
0,83	0,008	-0,002	0,58	0,66	0,46	0,83	0,019	0,83	0,002	0,84	0,002
0,88	0,002	0	0,22	0,74	0,23	0,87	0,009	0,87	0,008	0,88	0,002

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,89	0,001	0	0,24	0,76	0,23	0,89	0,007	0,88	0,002	0,89	0,001
0,89	0,001	0	0,18	0,77	0,2	0,89	0,006	0,80	0,002	0,90	0,001
0,82	0,018	-0,01	0,46	0,68	0,5	0,82	0,026	0,82	0,003	0,83	0,002
0,89	0,001	0	0,21	0,76	0,22	0,89	0,011	0,89	0,002	0,89	0,001
0,84	0,001	0	0,15	0,73	0,17	0,85	0,005	0,84	0,002	0,85	0,001
0,99	0,002	+0,006	0,14	0,84	0,16	0,98	0,006	0,97	0,002	0,98	0,001
0,87	0,025	-0,005	0,22	0,75	0,23	0,87	0,057	0,87	0,02	0,88	0,011
0,92	0,001	0	0,23	0,78	0,31	0,92	0,009	0,91	0,002	0,92	0,001
0,89	0,016	-0,004	0,15	0,76	0,18	0,89	0,009	0,89	0,003	0,89	0,002

Л и т е р а т у р а

1. Ю.В. Басихин, А.Д. Сулимин, А.И. Трубецкой. К вопросу о низкотемпературных способах получения тонких диэлектрических пленок. - Сборник "Вычислительные системы". (В печати).
2. Ю.В. Басихин, А.И. Гранкин, А.Д. Сулимин, А.И. Трубецкой, Д.П. Шипилова. Плазмохимические методы получения пленок. О получении пленок двуокиси кремния возбуждением поверхностных химических реакций ионами и электронами. - Настоящий сборник.
3. С.И. Клецевникова. Пластические массы. № I. 1963.
4. А.Д. Сулимин, А.И. Трубецкой, Ю.В. Басихин. Реактор для получения тонких пленок двуокиси кремния - сборник "Вычислительные системы". (В печати).