

М.С. Кукурудзяк

ПРОБЛЕМИ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КРЕМНІЄВИХ *p-i-n* ФОТОДІОДІВ

АТ «Центральне конструкторське бюро Ритм»

вул. Головна, 244, Чернівці, 58032, Україна, E-mail: mykola.kukurudzyak@gmail.com

При підготовці підкладок кремнію для виготовлення кремнієвих *p-i-n* фотодіодів (ФД) виявлено вплив наявності хіміко-динамічного полірування (ХДП) та глибини травлення на електричні параметри ФД. Якість операції полірування в даному випадку впливала і на оптичні та фотоелектричні параметри зразків. Вказані ефекти потребували детального вивчення. В статті досліджено дефектоутворення під час операції хіміко-динамічного полірування в технології кремнієвих *p-i-n* ФД та встановлено оптимальні режими полірування лицевої та зворотної сторін підкладок. Розчин травника складався із суміші $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:2:4$.

ХДП суттєво впливає на темнові струми, та для отримання мінімальних значень темнового струму варто виконувати дану операцію і перед термічними обробками і перед дифузією в протилежний бік. Оптимальною глибиною травлення лицевої сторони підкладки при ХДП є 20–25 мкм (якщо враховувати травлення і зворотної сторони – 35–40 мкм сумарно), зворотної сторони перед дифузією бора – 10–15 мкм.

Встановлено основні фактори, які впливають на появу дефектів під час полірування. Так, при зміні концентрації компонентів травника для ХДП суттєво змінюються його властивості – травник може стати селективним, оскільки його склад схожий із селективним травником Деша. Для уникнення вказаного варто проводити вхідний контроль кислот-складників. При наявності в об'ємі зливків, а відповідно і на поверхні підкладок вклучень іншої фази, скупчень точкових мікрodefektів різного розміру, чи набутих дефектів в процесі механічної обробки, спостерігається нерівномірність травлення та порушення плоскопаральності. При високій швидкості обертання резервуара з травником, збіднений шар розчину може не встигати утворюватися біля поверхні підкладок або «зриватися» з поверхні потоком рідини, що призводить до селективного підтравлювання пластин. Даний ефект може проявлятися в т. зв. текстуруванні підкладок, що збільшує рівень темнового струму та знижує чутливість. У випадку ХДП зворотної сторони перед дифузією бору, лицеву сторону захищають хімічно стійким лаком. При недостатній товщині лаку, можливе утворення проколів в захисному шарі. В такому випадку під час операції полірування відбувається затікання травника під шар лаку та розтравлення просвітлюючого чи маскуючого оксиду. Для запобігання описаного рекомендуємо наносити два шари лаку із проміжною сушкою. Перед закінченням полірування неприйнятно виймати пластини із резервуару з травником, оскільки на поверхні пластин залишаються краплі травника. В місцях наявності крапель починається реакція з виділенням парів азотної кислоти і сильним розігрівом. Внаслідок описаної реакції підкладки сильно розтравлюються і на їхній поверхні утворюються плями, заглиблення-кратери та чорний наліт оксиду кремнію. При появі описаної порушеної поверхні та не придатності підкладок до подальших технологічних операцій варто проводити зняття поверхневих шарів механічними методами та знову ХДП.

Ключові слова: кремній, фотодіод, хіміко-динамічне полірування, дислокація

ВСТУП

Із розвитком електроніки вимоги до якості та параметрів напівпровідникових приладів зростають. Відповідно і виникає необхідність в отриманні напівпровідникових матеріалів із високим ступенем чистоти. Особливої уваги потребує очистка та забезпечення структурної досконалості напівпровідникових підкладок. Еталоном чистоти вважається атомарно чиста поверхня (АЧП), отримання якої можливе при сколюванні матеріалу чи термічному відпалі

в високому вакуумі [1], або при надвисокочастотній плазмохімічній обробці [2]. Технологічний процес обробки АЧП ускладнений потребою проведення операцій дифузії, епітаксії та ін. в вакуумі. Така поверхня використовується для вивчення фундаментальних властивостей матеріалів, а в електронній промисловості достатньо хімічно чистих поверхонь, що забезпечується різного роду хімічними обробками та хімічним травленням.

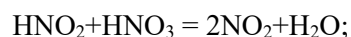
Якщо проводити процес хімічного травлення таким чином, що підкладка знаходитиметься в статичному положенні, то процес розчинення напівпровідникового матеріалу проходитиме нерівномірно по всій поверхні. Нерівномірність стравлювання пластин пояснюється наступними чинниками: 1) в статичному положенні підкладки концентрація травильного розчину різна для різних ділянок поверхні; 2) за рахунок нерівностей (виступів і западин) поверхні підкладки в різних її частинах виділяється неоднакова кількість теплоти, що приводить до локального перегріву окремих ділянок підкладки і різкого збільшення швидкості розчинення напівпровідникового матеріалу; 3) периферійні ділянки підкладки, до яких швидше поступає свіжий травник, знаходяться не в однакових термодинамічних умовах і в результаті цього піддаються інтенсивнішому травленню. Вказані чинники призводять до того, що в результаті хімічної обробки підкладки, що знаходиться в статичному положенні, різко погіршується її плоскопаралельність та проявляється потоншення по периферії. Для усунення цих небажаних ефектів в напівпровідниковій технології застосовують хіміко-динамічне полірування (ХДП) напівпровідникових підкладок, яке полягає в активному перемішуванні травника безпосередньо біля поверхні підкладки і постійному обертанні підкладки в об'ємі травника. Перемішування травника безумовно сприяє якнайшвидшому вирівнюванню складу травника за всім об'ємом травильної камери і, як наслідок, приводить до рівномірності ХДП. Хіміко-динамічний процес обробки підкладок дозволяє одержувати поверхню з високою однорідністю за плоскопаралельністю та потребує менших витрат часу і реактивів [3].

Разом із розширенням спектра напівпровідникових матеріалів, зокрема твердих розчинів, розвивається і технологія ХДП. Так, в [4] досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0.04$ та 0.1) і $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ у водних розчинах $HNO_3 - HI -$ гліцерин. В [5] були проведені дослідження поверхні (100) InSb після хіміко-механічного (ХМП) та хіміко-динамічного полірування з використанням травників на основі водних розчинів перекису водню і винної кислоти.

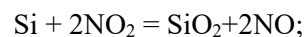
Попри зростаючу цікавість до нових напівпровідників, кремній залишається головним матеріалом сучасної електроніки. Відповідно отримання рівномірних та плоскопаралельних кремнієвих підкладок залишається актуальним науково-технічним завданням.

Склад травників ХДП для кремнію за останні десятиліття не змінилися та представляють собою суміші азотної (HNO_3), плавикової (HF) та оцтової кислот (CH_3COOH) [6]. Механізм полірування наступний:

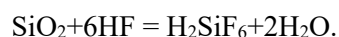
1. Утворення оксиду азоту (NO_2) шляхом взаємодії азотної кислоти с азотистою (HNO_2), яка завжди присутня в невеликих кількостях в азотній кислоті



2. Окиснення кремнію оксидом азоту



3. Травлення оксиду кремнію SiO_2



Оцтова кислота являє собою сповільнювач травлення, об'ємна частка якої може коливатись в широких межах.

При підготовці підкладок кремнію для виготовлення кремнієвих *p-i-n* фотодіодів (ФД) виявлено вплив наявності ХДП та глибини травлення на електричні параметри ФД. Якість операції полірування в даному випадку впливала і на оптичні та фотоелектричні параметри зразків. Вказані ефекти потребували детального вивчення, оскільки в наукових та технічних джерелах інформації про описане не знайдено. Також після ХДП на поверхні підкладок спостерігались різного роду дефекти, що вимагало вивчення механізмів їх появи та методів уникнення.

Відповідно метою даної роботи є дослідження операції ХДП в технології кремнієвих *p-i-n* ФД, вивчення причин появи дефектів під час полірування та методів їх запобігання.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проводились на кремнієвих чотириелементних *p-i-n* ФД з охоронним кільцем (ОК).

Контроль темнових струмів I_m проводився при $U_{зм} = 120$ В. Надалі буде вказуватись густина струму J_m в $\text{нА}/\text{см}^2$, яка розраховується за формулою (1).

$$J_T = \frac{I_T}{A_{\text{ФЧЕ}}}, \quad (1)$$

де $A_{\text{ФЧЕ}}$ – ефективна площа ФЧЕ, $A_{\text{ФЧЕ}} = 0.385 \text{ см}^2$.

Контроль струмової монохроматичної імпульсної чутливості S_{im} проводився методом порівняння чутливості досліджуваного ФД із чутливістю еталонного фотодіода, атестованого відповідною метрологічною службою підприємства. Вимірювання проводились при засвічуванні ФД потоком випромінювання з потужністю не більше $1 \cdot 10^{-3}$ Вт; опір навантаження на фоточутливому елементі (ФЧЕ) $R_n = 10$ кОм, при робочій напрузі $U_{зм} = 120$ В та тривалості імпульсу $\tau_i = 500$ нс та довжині хвилі $\lambda = 1.064$ А/Вт.

Для дослідження поверхні пластин проводилось селективне травлення в травнику Сіртля зі складом $\text{HF} - 100 \text{ см}^3$, $\text{CrO}_3 - 50$ г, $\text{H}_2\text{O} - 120 \text{ см}^3$ [7]. Тривалість травлення складала 5 хв. Після травлення поверхня розглядалась в оптичних мікроскопах при різному збільшенні.

Сканування поверхні підкладок здійснювали за допомогою атомно-силового мікроскопа (AFM) NT-206 в контактному режимі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Після різання кремнієвих злитків на пластини, останні підлягали шліфуванню та поліруванню. Вказані операції механічної обробки утворюють порушений поверхневий шар підкладки (рис. 1), який підлягає хіміко-механічному поліруванню [8]. Далі перед проведенням ХДП проводилась тристадійна відмивка підкладок в сірчано-перекисному, амоніачно-перекисному та азотно-перекисному розчинах. Якщо підкладки після ХМП були розділені на елементи методом різання диском із зовнішньою алмазною ріжучою кромкою, чи будь-яким іншим методом, то перед тристадійною хімічною обробкою проводилась відмивка в ультразвуковому резервуарі.

ХДП проводилось з метою видалення порушеного шару, який залишився після

механічної обробки, для очищення від небажаних включень, різних плівок та зглажування нерівностей поверхні. Склад травника являв $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:2:4$. Пластини поміщались у фторопластову ємність, що обертається. Вісь ємності нахилена під кутом $30-45^\circ$ до горизонту, що забезпечувало найкращі умови перемішування травника. Швидкість обертання становила $60-80$ об/хв.

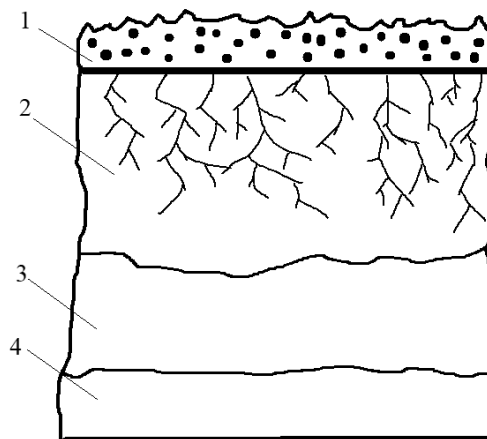


Рис. 1. Структура порушеного при механічній обробці поверхневого шару підкладки (зображення однієї сторони): 1 – рельєфний шар; 2 – шар мікротріщин; 3 – шар скупчення дислокацій; 4 – монокристал

Відмітимо, що під час ХДП швидкість травлення лицевої і зворотної сторін не однакові (лицева травиться швидше). Відсоткове відношення швидкостей сягає приблизно $60\%/40\%$.

Перед дифузією бору в тилу сторону кристалів також проводилась ХДП із захистом лицевої сторони хімічно стійким лаком. Метою даної операції було видалення шару кремнію із внесеними неконтрольованими домішками з високими коефіцієнтами дифузії (наприклад, лужних металів) під час попередніх термічних операцій – окиснення та дифузії фосфору.

ФД виготовлялись за планарною технологією із технологічними режимами, вказаними в [9]. Для встановлення оптимальних глибин травлення досліджувались зразки з різною глибиною полірування. Також для дослідження I_m та S_{im} від режимів полірування в єдиному технологічному циклі виготовлено зразки із різними конфігураціями операцій ХДП:

- 1) ФД^{-/-} – без ХДП лицевої та зворотної сторін (перед дифузією бору);
- 2) ФД^{+/-} – з ХДП лицевої сторони, без ХДП зворотної сторони;
- 3) ФД^{-/+} – без ХДП лицевої сторони, з ХДП зворотної сторони;
- 4) ФД^{+/+} – з ХДП лицевої і зворотної сторін.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вплив ХДП на I_m та S_{imn} . Досліджено, що оптимальною глибиною травлення лицевої сторони підкладки при ХДП є 20–25 мкм (якщо враховувати травлення і зворотної сторони – 35–40 мкм сумарно). При зменшенні глибини травлення проявляються дефекти механічної обробки, які були заповіровані при ХМП. Збільшувати глибину полірування недоцільно внаслідок

виснаження травника за рахунок насичення продуктами полірування. Глибина травлення зворотної сторони перед дифузією бору складала 10–15 мкм. Проведено вимірювання I_m отриманих ФД, характерні значення наведено в Таблиці 1.

З Таблиці 1 можна побачити, що ФД^{+/+} мали найнижчі I_m . Темнові струми для ФД^{+/-} були в 2–3 рази вищі від ФД^{+/+} та мали значний розкид по ФЧЕ. Зразки ФД^{-/+} характеризувались I_m у 2 рази вищими за ФД^{+/+}. В ФД^{-/-} були найвищі I_m – в 4–6 разів вище ФД^{+/+}. Із вказаного можна зробити висновок, що ХДП суттєво впливає на I_m , та для отримання мінімальних значень темного струму варто виконувати дану операцію і перед термічними обробками, і перед дифузією в зворотній бік.

Таблиця 1. Значення J_m ФД при різних конфігураціях ХДП

Зразок	$J_m, \text{нА/см}^2$			
	ФЧЕ1	ФЧЕ2	ФЧЕ3	ФЧЕ4
ФД ^{+/+}	77.9	72.7	77.9	83.1
ФД ^{+/-}	103.9	207.8	155.8	233.8
ФД ^{-/+}	142.9	155.8	155.8	129.9
ФД ^{-/-}	389.6	311.7	441.6	428.6

Щодо чутливості ФД то по мірі зменшення товщини кристалів, S_{imn} знижувалась за рахунок зменшення товщини області просторового заряду. Так для зразків ФД^{+/-} $S_{pulse} = 0.49$ А/Вт при товщині підкладки ~ 480 мкм, а для ФД^{+/+} $S_{imn} = 0.45$ А/Вт при товщині підкладки ~ 430 мкм. Можна припустити, що значна частина оптичного випромінювання поглиналась би в порушеному приповерхневому шарі ФЧЕ в зразках без першого ХДП, що призвело б до спаду чутливості, оскільки для забезпечення максимальної чутливості p-i-n ФД випромінювання повинно поглинатись в високоомній i-області. Але описаного спаду fotocутливості не спостерігалось. З цього можна зробити висновок, що основна частина порушеного шару кремнію була видалена при ХМП.

Дефектоутворення при ХДП. При зміні концентрації компонентів травника для ХДП суттєво змінюються його властивості – травник може стати селективним. Одним із

широко відомих селективних травників є травник Деша [7]. Його склад схожий із розчином для полірування:



При поліруванні таким травником на поверхні підкладок проявляються ямки травлення трикутної форми, характерні для кремнію із кристалографічною орієнтацією [111] (рис. 2). Дані ямки відповідають крайовим дислокаціям. Відмітимо, що нами використовувався бездислокаційний кремній, із густиною дислокацій $N_{dis} = 5-15 \text{ см}^{-2}$, а на рис. 2 можна побачити куди вищу густину. Така густина дислокацій спричинена утворенням порушеного шару при механічній обробці підкладок, відповідно, на рис. 2 зображено зразки із недостатньою глибиною знятого шару під час ХМП та ХДП. При збільшенні глибини травлення кількість дислокацій зменшується та прямує до власної кількості структурних дефектів монокристала. Але в такому випадку можливе травлення по кристалографічним лініям. Для запобігання

прояву селективних властивостей поліруючого травника потрібно чітко дотримуватися встановлених пропорцій та

проводити вхідний контроль концентрацій кислот-складників розчину.

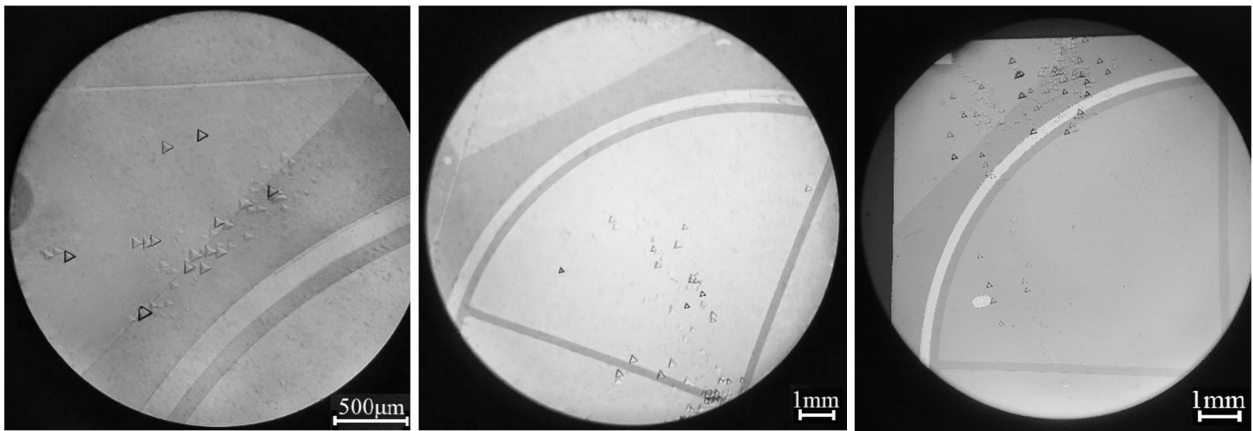


Рис. 2. Зображення селективно підтравленої поверхні підкладок

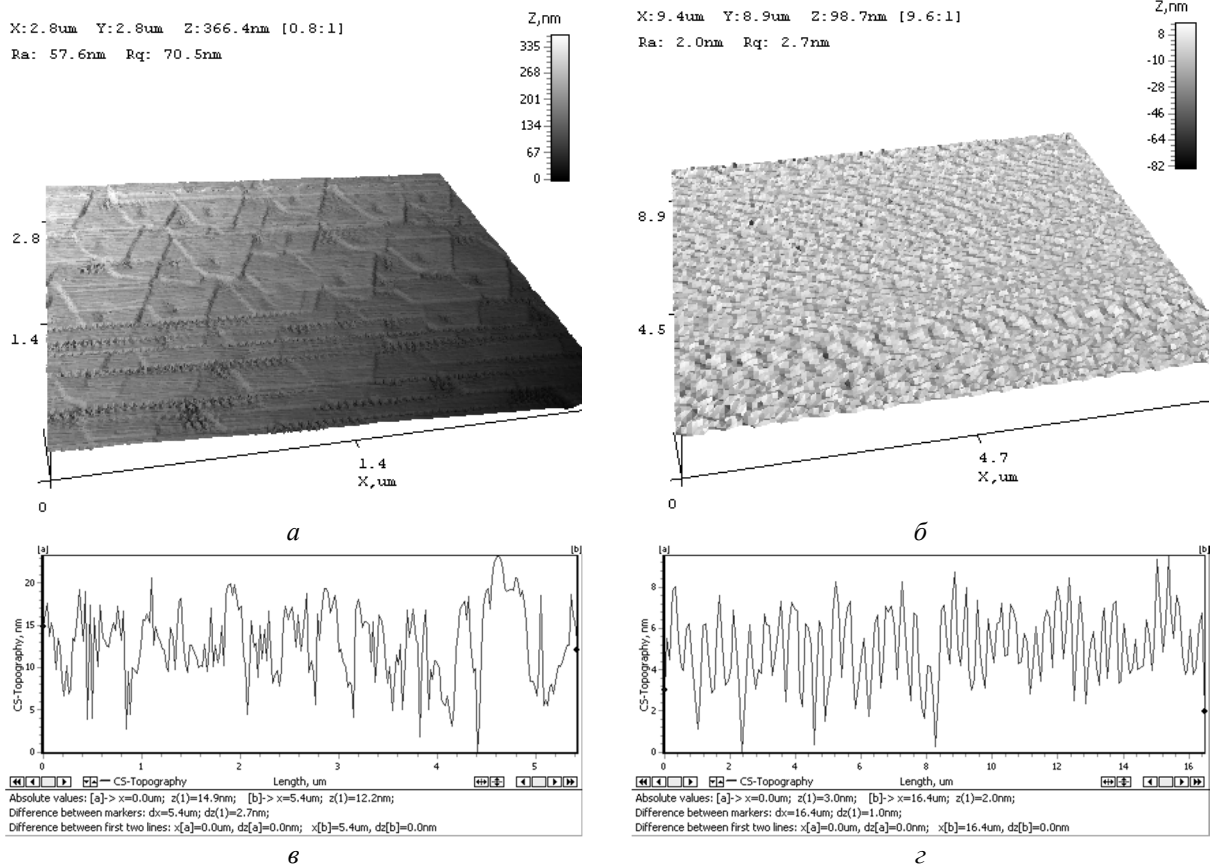


Рис. 3. AFM зображення поверхні підкладок після ХДП: а – 3D-зображення текстурованої поверхні; б – профіль текстурованої поверхні; в – 3D-зображення дзеркальної поверхні; г – профіль дзеркальної поверхні

При певній швидкості обертання ємності із травником устаноується відповідна стала товщина збідненої реагентом області

безпосередньо біля поверхні підкладки. Постійність товщини даної області підтримує сталу швидкість дифузії молекул травника з

об'єму розчину до поверхні підкладки. Таким чином забезпечується рівномірність процесу полірування та швидкості травлення. При надто повільному обертанні, поблизу поверхні підкладки може утворюватися надто широкий збіднений шар травника і полірування сповільнюватиметься. А при великій швидкості обертання, збіднений шар може не встигати утворюватися біля поверхні підкладок або «зриватися» з поверхні потоком рідини, що призводить до селективного підтравлювання пластин. Даний ефект може проявлятися в т. зв. текстурованні підкладок (рис. 3 *a, б*) та зростанні шорсткості відносно дзеркальної поверхні (рис. 3 *в, г*). Відмітимо, що незначне утворення текстуровання також можливе із нижньої сторони підкладки, внаслідок неможливості якісного перемішування травника в даній області.

Було визначено шорсткість R_z текстурованої та дзеркальної поверхні після ХДП згідно [10] при базовій довжині $l = 5 \mu\text{m}$:

$$R_z = \frac{(\sum_{i=1}^5 |H_{i \max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i \min}|)}{5}, \quad (2)$$

де $H_{i \max}$ та $H_{i \min}$ – відхилення в п'яти найбільших максимумах та мінімумах відповідно.

Для дзеркальної поверхні $R_z = 6.9$ нм, для текстурованої – $R_z = 18.4$ нм. Описане текстуровання в технології *p-i-n* ФД має негативний характер, адже в такому випадку значна частина випромінювання поглинатиметься біля поверхні кристалу в n^+ -області, а в *p-i-n* ФД важливо забезпечити поглинання максимальної кількості випромінювання саме в високоомній *i*-області для отримання максимальної фоточутливості. Також ФЧЕ з поверхнею підвищеної шорсткості матимуть підвищені I_m за рахунок збільшення активної площі, а відповідно збільшення поверхневої-генераційної складової темного струму I_m^{nog} (3) [9]. Отримання такої поверхні актуальне при виготовленні сонячних елементів.

$$I_T^{пов.} = \frac{eN_{ss}v\sigma_{ss}A_{p-n}}{2}, \quad (3)$$

де e – заряд електрона; σ_{ss} – переріз захоплення; N_{ss} – густина поверхневих станів; v – середня відносна швидкість теплового

руху носіїв заряду; A_{p-n} – площа збідненої зони ФЧЕ на межі поділу Si–SiO₂.

Відмітимо, що при утворенні оксиду на поверхні підкладок шорсткість знижується до $R_z = 3-4$ нм (для дзеркальної поверхні). При окисненні підкладок підвищеної шорохуватості за рахунок згладжування нерівностей утворюється нерівномірний по товщині просвітлюючий SiO₂. При скануванні зондом малого діаметра це сприяє появі розкиду фоточутливості внаслідок відхилення від умови мінімуму відбивання (4) [9].

$$\frac{\lambda_{роб}}{4} = nd_{SiO_2}, \quad (4)$$

де $\lambda_{роб}$ – робоча довжина хвилі; n – коефіцієнт заломлення SiO₂; d_{SiO_2} – товщина просвітлювальної плівки.

При наявності в об'ємі зливків, а відповідно і на поверхні підкладок включень іншої фази, скупчень точкових мікродфектів різного розміру, чи набутих дефектів в процесі механічної обробки, спостерігається нерівномірність травлення та порушення плоскопаралельності, оскільки в таких областях можлива відмінність швидкості ХДП від матричного матеріалу. В такому випадку під час полірування на поверхні можуть утворюватись макродефекти у вигляді точкових включень, кратерів, канавок. Вказані порушення є місцями зародження і локалізації дислокацій (рис. 4) та можуть сприяти зростанню рівнів J_m або розкиду значень темнових струмів по ФЧЕ одного ФД [11]. Для уникнення описаного варто використовувати структурно-досконалі зливки, та при неякісно проведеної ХМП провести останню операцію повторно.

У випадку ХДП зворотної сторони перед дифузією бору, лицеву сторону захищають хімічно стійким лаком [12]. При недостатній товщині лаку, можливе утворення проколів в захисному шарі. В такому випадку під час операції полірування відбувається затікання травника під шар лаку та розтравлення просвітлюючого чи маскуючого оксиду (рис. 5 *a, б*). Кристали з такими дефектами бракуються по зовнішньому вигляду.

Також при нанесенні тонкого шару лаку можливе утворення дрібних проколів чи потоншень під час сушіння, крізь які можливі точкові підтравлення по всій поверхні зразків

(рис. 5 в). В даному випадку розтравки в металографічних мікроскопах не спостерігаються. Але кристали із такого роду дефектами мають розкид рівня fotocутливості внаслідок нерівномірності товщини просвітлюючого покриття, а

відповідно і нерівномірності коефіцієнта відбивання оптичного випромінювання. Для запобігання описаного рекомендуємо наносити два шари лаку із проміжною сушкою.

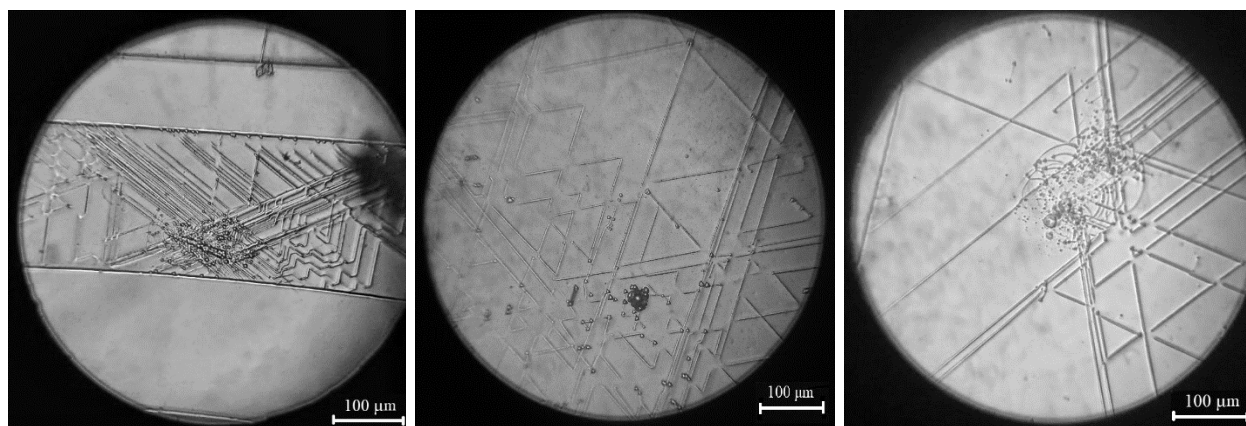


Рис. 4. Зображення скупчень дислокацій в місцях локалізації дефектів полірування

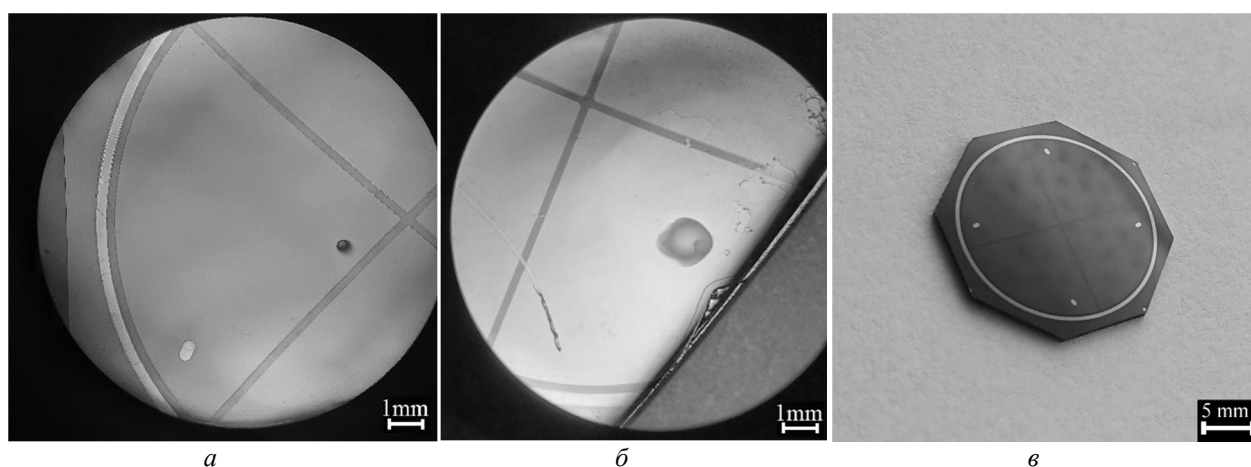


Рис. 5. Зображення розтравок оксиду під час ХДП внаслідок наявності проколів в захисному лаку: а–б розтравки при затіканні травника; в – підтравлення просвітлюючого оксиду внаслідок локальних потоншень лаку

Перед закінченням процесу полірування неприпустимо виймати пластини із ємності з травником, оскільки на поверхні підкладок залишаються краплі травника. В місцях наявності крапель починається реакція з виділенням парів азотної кислоти і сильним розігрівом. Внаслідок цієї реакції пластини сильно розтравлюються і на їхній поверхні утворюються плями, заглиблення-кратери та

чорний наліт оксиду кремнію (рис. 6 а). При значному масштабі реакцій пластини стають матовими із густо всіяними кратерами (рис. 6 б). При незначному масштабі описаних реакцій, візуально та в світлому полі мікроскопа дана дефектність не спостерігається, а при спостереженні в темному полі заглибини світяться, нагадуючи поодинокі дислокації. Для чіткої ідентифікації

порушень варто розглядати пластини в мікроскопах із високим збільшенням (рис. 6 в). Для уникнення описаного закінчувати травлення слід додаванням води в травник.

Для дослідження характеру та глибини утворених кратерів, отримано AFM-зображення матових підкладок (рис. 7).

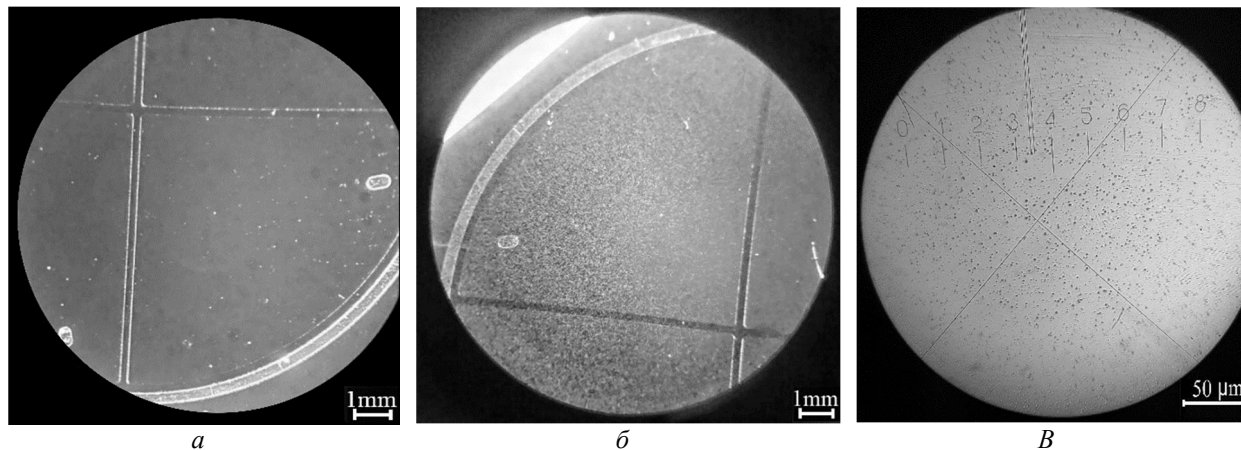


Рис. 6. Зображення поверхні пластин, вкритої заглибленнями: а – низька густина кратерів; б – висока густина кратерів – матова пластина; в – висока густина кратерів (збільшення $\times 500$)

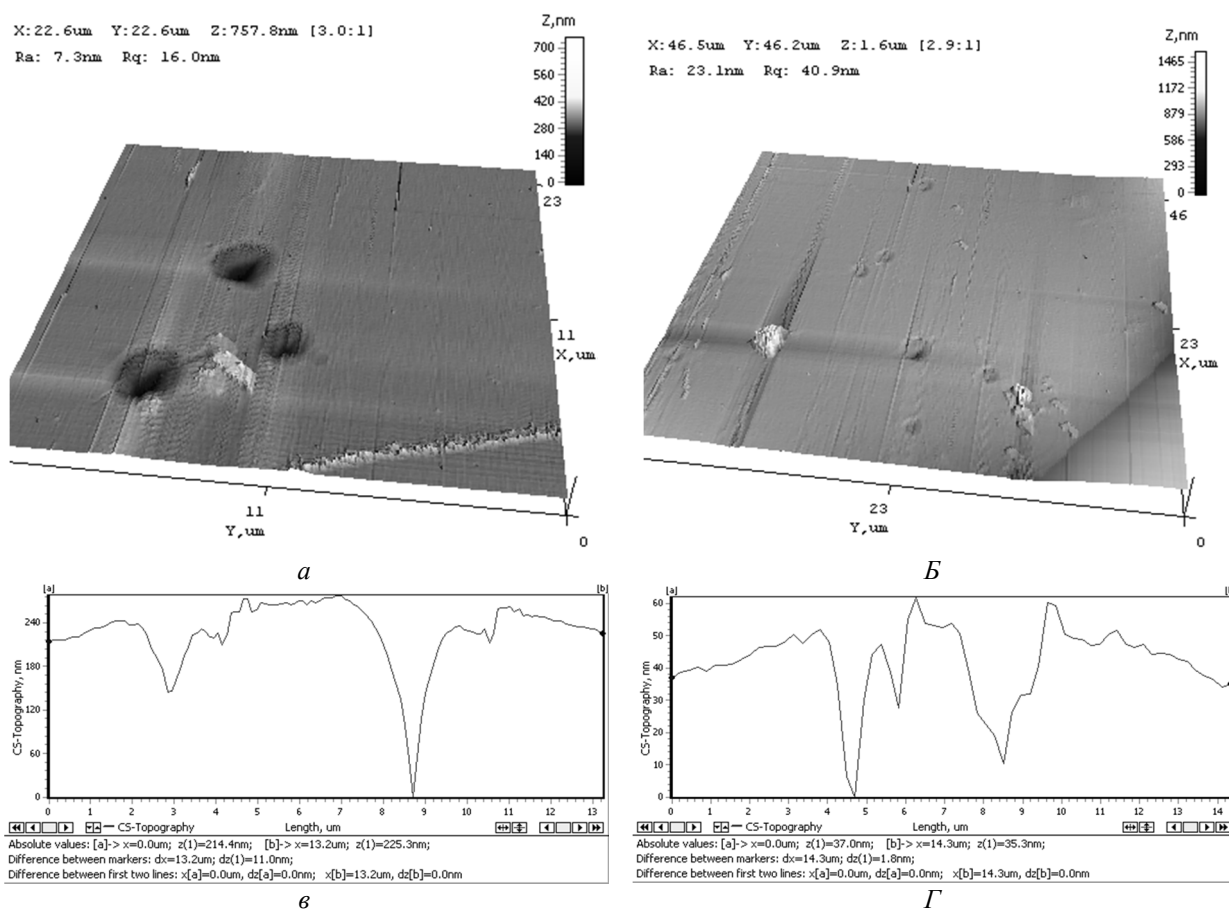


Рис. 7. AFM зображення поверхні матових підкладок після ХДП: а, в – 3D-зображення поверхні; б, г – профіль кратерів

На рис. 7 зображено порушену поверхню пластин після ХДП, що містить кратери глибиною до 300 нм, точкові дефекти та включення іншої фази. Дані заглиблення також сприяють росту темнових струмів та зменшенню чутливості ФД спричиненими такими ж механізмами, як і випадку текстурованої поверхні (рис. 3 а). При появі описаної порушеної поверхні та непридатності підкладок до подальших технологічних операцій варто проводити зняття поверхневих шарів механічними методами та знову ХДП.

ВИСНОВКИ

Досліджено дефектоутворення під час операції хіміко-динамічного полірування в технології кремнієвих *p-i-n* ФД та встановлено оптимальні режими полірування лицевої та зворотної сторін підкладок.

Для отримання мінімальних значень темнового струму варто виконувати дану операцію і перед термічними обробками і перед дифузією в зворотню сторону.

Встановено основні фактори, які впливають на появу дефектів під час полірування:

1. При зміні концентрації компонентів травника для ХДП суттєво змінюються його властивості – травник може стати селективним, оскільки його склад схожий із селективним травником Деша.

2. При наявності в об'ємі зливків, а відповідно і на поверхні підкладок включень іншої фази, скупчень точкових мікродефектів різного розміру, чи набутих дефектів в процесі механічної обробки, спостерігається нерівномірність травлення та порушення плоскопаралельності.

3. У випадку ХДП зворотної сторони перед дифузією бору, лицеvu сторону захищають хімічно стійким лаком. При недостатній товщині лаку, можливе утворення проколів в захисному шарі. В такому випадку під час операції полірування відбувається затікання травника під шар лаку та розтравлення провітлюючого чи маскуючого оксиду.

4. Перед закінченням процесу полірування неприпустимо виймати пластини із ємності з травником, оскільки на поверхні підкладок залишаються каплі травника. В місцях наявності капель починається реакція з виділенням парів азотної кислоти і сильним розігрівом. Внаслідок цієї реакції пластини сильно розтравлюються і на їх поверхні утворюються плями, заглиблення-кратери та чорний наліт оксиду кремнію. При появі описаної порушеної поверхні та непридатності підкладок до подальших технологічних операцій варто проводити зняття поверхневих шарів механічними методами та знову ХДП.

Problems of chemical-dynamic polishing in the technology of silicon *p-i-n* photodiodes

M.S. Kukurudziak

Rhythm Optoelectronics Shareholding Company

244 Holovna Str., Chernivtsi, 58032, Ukraine, E-mail: mykola.kukurudzyak@gmail.com

*During the preparation of silicon substrates for the manufacture of silicon *p-i-n* photodiodes, the effect of the presence of chemical-dynamic polishing and the depth of etching on the electrical parameters of the FD was observed. The quality of the polishing operation also affected the optical and photoelectric parameters of the samples. These effects required detailed study. The article investigates defect formation during the operation of chemical-dynamic polishing in the technology of silicon *p-i-n* FDs and determines the optimal modes of polishing the front and back sides of the substrates. The composition of the etching mixture was $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:2:4$.*

CDP has a significant effect on dark currents. This operation should be performed before heat treatments and before diffusion in the reverse direction to obtain minimum values of the dark current. The optimal polishing depth of the front side of the substrate is 20–25 microns (if we take into account the etching of the reverse side – 35–40 microns in total), the reverse side before boron diffusion – 10–15 microns.

The main factors that affect the appearance of defects during polishing have been elucidated. Thus, when the concentration of the components of the polisher medicine for the CDP changes significantly, its properties change significantly – the polisher can become selective, since its composition is similar to the selective polisher of Dash. In order to avoid this, it is necessary to carry out incoming control of component acids. If there are inclusions of another phase in the volume of ingots and, accordingly, on the surface of the substrates, clusters of point microdefects of different sizes, or defects acquired in the process of mechanical processing, there is unevenness of etching and violation of planar parallelism. At a high speed of rotation of the tank with the polisher, the depleted layer of the solution may not have time to form near the surface of the substrates or be “broken off” from the surface by the flow of liquid, which leads to selective etching of the plates. This effect can be manifested in the so-called texturing of substrates, which increases the level of dark current and reduces sensitivity. In the case of the reverse side of the CDP, before boron diffusion, the front side is protected with a chemically resistant varnish. If the thickness of the varnish is insufficient, the formation of punctures in the protective layer is possible. In this case, during the polishing operation, the herbaceous material flows under the varnish layer and the brightening or masking oxide is etched. To prevent the described phenomena, we recommend applying two layers of varnish with intermediate drying. Before the end of the polishing process, it is inadmissible to remove the plates from the container with the herbal agent, because drops of the herbal agent remain on the surface of the substrates. In places where there are drops, a violent reaction begins with the release of nitric acid vapors and strong heating. As a result of this reaction, the plates are strongly etched and spots, depressions-craters and black coating of silicon oxide are formed on their surface. In the event of the appearance of the described damaged surface and the unsuitability of the substrates for further technological operations, it is necessary to remove the surface layers by mechanical methods and again to perform the CDP.

Keywords: silicon, photodiode, chemical dynamic polishing, dislocation

ЛІТЕРАТУРА

1. Ponath P., Posadas A.B., Demkov A.A. Ge (001) surface cleaning methods for device integration // Appl. Phys. Rev. – 2017. – V. 4, N 2. – P. 021308.
2. Yamamura K., Takiguchi T., Ueda M., Deng H., Hattori A.N., Zetsu N. Plasma assisted polishing of single crystal SiC for obtaining atomically flat strain-free surface // CIRP Ann. – 2011. – V. 60, N 1. – P. 571–574.
3. Павлов С.М., Войцеховська О.В. Технологія мікроелектронних засобів: навчальний посібник. – Вінниця: ВНТУ, 2017. – 169 с.
4. Гвоздівський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф. Травлення монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te водними розчинами HNO₃ – HI – гліцерин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 117–121.
5. Киселёва Л.В., Лопухин А.А., Мезин Ю.С., Савостин А.В., Власов П.В., Вяткина О.С. Влияние режимов химической обработки монокристаллов InSb на состав и структуру поверхности // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – № 5. – С. 84–89.
6. Королёв М.А., Крупкина Т.Ю., Ревелева М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем. Ч. 1. 2-е изд. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 397 с.
7. Abdullin F.A., Pautkin V.E., Pecherskaya E.A., Pecherskiy A.V., Artamonov D.V., Nikolaev K.O. Application of the Selective Silicon Etching Methods for Estimation of the Wafers Quality in the Micromechanical Sensors // 2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED). – 2019. – P. 1.
8. Filatov Yu.D. Polishing of precision surfaces of elements of optoelectronic devices made of glass, Sietal, optical and semiconductor crystals: review // J. Superhard Mater. – 2020. – V. 42. – P. 30–48.
9. Кукурудзяк М.С., Добровольський Ю.Г. Кремнієвий р-і-п фотодіод із підвищеною імпульсною чутливістю // Технологія и конструирование в электронной аппаратуре. – 2021. – № 1–2. – С. 61–67.
10. Li X., Gao Y., Yin Y., Wang L., Pu T. Experiment and theoretical prediction for surface roughness of PV polycrystalline silicon wafer in electroplated diamond wire sawing // J. Manuf. Processes. – 2020. – V. 49. – P. 82–93.
11. Kukurudziak M.S. Formation of Dislocations During Phosphorus Doping in the Technology of Silicon p-i-n Photodiodes and their Influence on Dark Currents // Journal of nano- and electronic physics. – 2022. – V. 14, N 4. – P. 04015.
12. Kukurudziak M.S., Maistruk E.V. Features of Diffusion Doping and Boron Gettering of Silicon pin Photodiodes // 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek). – 2022. – P. 1–6.

REFERENCES

1. Ponath P., Posadas A.B., Demkov A.A. Ge (001) surface cleaning methods for device integration. *Appl. Phys. Rev.* 2017. **4**(2): 021308.
2. Yamamura K., Takiguchi T., Ueda M., Deng H., Hattori A.N., Zettsu N. Plasma assisted polishing of single crystal SiC for obtaining atomically flat strain-free surface. *CIRP Ann.* 2011. **60**(1): 571.
3. Pavlov S.M., Voytsekhovska O.V. *Technology of microelectronic means: a study guide.* (Vinnytsia: VNTU, 2017). [in Ukrainian].
4. Gvozdievskyi E.E., Denisyuk R.O., Tomashik V.M., Tomashik Z.F. Etching of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ single crystals with aqueous solutions of $HNO_3 - HI - glycerol$. *Phys. Chem. Solid State.* 2017. **18**(1): 117. [in Ukrainian].
5. Kiseleva L.V., Lopukhin A.A., Mezin Yu.S., Savostin A.V., Vlasov P.V., Vyatkina O.S. Influence of chemical processing modes of InSb single crystals on the composition and structure of the surface. *Phys. Chem. Solid State.* 2015. **5**: 84. [in Russian].
6. Korolev M.A., Krupkina T.Yu., Reveleva M.A. *Technology, constructions and methods of modeling silicon integrated microcircuits.* Part 1. 2nd ed. (Moscow: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2012). [in Russian].
7. Abdullin F.A., Pautkin V.E., Pecherskaya E.A., Pecherskiy A.V., Artamonov D.V., Nikolaev K.O. 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)*. 2019. P. 1.
8. Filatov Yu.D. Polishing of precision surfaces of elements of optoelectronic devices made of glass, Sietal, optical and semiconductor crystals: review. *J. Superhard Mater.* 2020. **42**: 30.
9. Kukuruziak M.S., Dobrovolskyi Y.G. Silicon $p-i-n$ photodiode with increased pulse sensitivity. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature.* 2021. **1-2**: 61. [in Ukrainian].
10. Li X., Gao Y., Yin Y., Wang L., Pu T. Experiment and theoretical prediction for surface roughness of PV polycrystalline silicon wafer in electroplated diamond wire sawing. *J. Manuf. Processes.* 2020. **49**: 82.
11. Kukurudziak M.S. Formation of Dislocations During Phosphorus Doping in the Technology of Silicon $p-i-n$ Photodiodes and their Influence on Dark Currents. *Journal of nano- and electronic physics.* 2022. **14**(4): 04015.
12. Kukurudziak M.S., Mastruk E.V. Features of Diffusion Doping and Boron Gettering of Silicon pin Photodiodes. In: *2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*. 2022. P. 1.

Надійшла 18.07.2022, прийнята 03.03.2023