

Określenie położenia epitaksjalnych złącz n/n^+ w krzemie na szlifach skośnych

WSTĘP

W produkcji krzemowych warstw epitaksjalnych o grubości poniżej $2 \mu\text{m}$ dużą trudność sprawia określenie grubości otrzymanej warstwy. Na spektrofotometrze o najszerszym zakresie pomiarowym FTG-12 /DIGILAB/ można mierzyć grubość warstwy powyżej $1,5 \mu\text{m}$. Metoda oparta na pomiarze boku trójkąta błędu wzrostu w przypadku cienkich warstw jest obciążona dużym błędem, nawet jeśli stosuje się mikroskop o powiększeniu $1600\times$. Wynikła stąd konieczność określenia grubości cienkich warstw innymi metodami. Autorzy niniejszej pracy podjęli się opracowania metody otrzymywania szlifów skośnych o małym kącie nachylenia (poniżej 1°) i ujawnienia złącza n/n^+ na tym szlifie. Z punktu widzenia konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych znajomość głębokości położenia złącza jest ważniejsza niż znajomość metalurgicznej grubości warstwy epitaksjalnej.

1. PRZYGOTOWANIE SZLIFU SKOŚNEGO

Dla uzyskania odpowiedniego kąta nachylenia szlifu płytkę na ogół przykleja się do bloku ze stali nierdzewnej, którego jedna płaszczyzna jest ścięta pod żądanym kątem i próbkę zeszlifowuje się ręcznie na płycie szklanej za pomocą wodnej zawiesiny proszku szlifierskiego (zwykle tlenku glinu). W końcowym stadium szlifowania stosuje się często pastę diamentową o granulacji poniżej $1 \mu\text{m}$ [1]. Po takim zabiegu można otrzymać powierzchnię lustrzaną, ale występują na niej rysy i wgłębienia.

Stan powierzchni jest krytycznym czynnikiem wpływającym na dokładność określenia położenia złącza metodami chemicznymi. D.S. Turner [2] wykazał, że potencjały elektrochemiczne szlifowanego i polerowanego krzemu, mierzone w stosunku do standardowej elektrody kalomelowej, znacznie różnią się. W niniejszym opracowaniu zastosowano w związku z tym polerowanie mechaniczno-chemiczne, z użyciem wodnej zawiesiny krzemionki z dodatkiem wody amoniakalnej. Polerowanie prowadzono na polerze laboratoryjnej MULTIPOL MR wyposażonej w uchwyt z pierścieniem dystansowym, który pozwala ustawić dowolny kąt szlifowania w zakresie od 10° do $1,5^\circ$. Zastosowanie polerki znacznie ułatwia operację wykonania szlifu skośnego i zapewnia otrzymanie jednorodnie przygotowanej powierzchni szlifu.

Następnym wymaganiem, szczególnie trudnym do spełnienia w przypadku szlifu o małym kącie nachylenia, jest uzyskanie wyraźnej, ostrej granicy pomiędzy powierzchnią warstwy a szlifem. W trakcie polerowania zawieszina dostaje się pod płytkę powodując zaokrąglenie brzegu. Uniemożliwia to znalezienie dokładnego punktu odniesienia przy pomiarze odległości złącza od powierzchni warstwy.

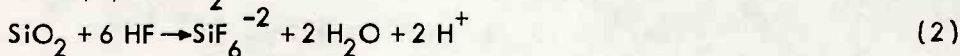
W czasie przeprowadzonych przez nas prób stwierdzono, iż stosowanie tkaniny polerskiej sprzyja gromadzeniu się krzemionki na krawędzi szlifu, co powoduje jej zaokrąglenie. Zastosowano wobec tego tarczę ze szkła kwarcowego, czoło pierścienia dystansowego wykonano natomiast ze stali nierdzewnej. Po wprowadzeniu tych zmian otrzymano szlify o dobrze wypolerowanej powierzchni z nielicznymi, przypadkowymi rysami i z wyraźnie zaznaczoną granicą szlifu od strony powierzchni warstwy, nawet przy kącie nachylenia 10'. Kąt nachylenia szlifu określano na profilografii SURFCOM. Czas wykonania szlifu o kącie nachylenia 30' dla warstwy o grubości ok. 1 μm jest ok. 20 min.

2. UJAWNIEŃ ZŁĄCZA n/n^+

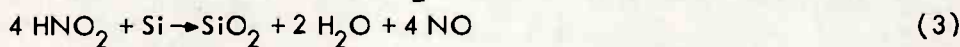
Opisywane w literaturze roztwory, używane do ujawniania złączy w krzemie, można podzielić na 3 grupy w zależności od zjawisk zachodzących na powierzchni krzemu:

1. Roztwory barwiące, oparte na reakcji utlenienia-redukcji krzemu.
2. Roztwory, w których zachodzi reakcja podstawienia przez krzem jonu metalu /trawienie elektrochemiczne/.
3. Roztwory rozpuszczające krzem z szybkością zależną od typu i koncentracji zawartej w nim domieszki.

Do grupy pierwszej należą roztwory oparte na mieszaninie kwasu azotowego i fluorowodorowego. W klasycznej pracy Fullera i Ditzenbergera [3] do ujawniania złączy p/n stosowano roztwór 0,1=0,5% objętościowych HNO_3 /70%/ w HF /48%/. W trakcie trawienia następowało ciemnienie obszaru p. Autorzy metody uważali, że nie jest to wynik trawienia krzemu, lecz że ciemnienie jest spowodowane powstaniem warstwy SiO_2 na powierzchni typu p, która bardziej ulega utlenieniu. Dalsze badania wykazały, że warstewka ta może być wodorkiem krzemu lub H_2SiF_6 . W pracy [4] ujawniano złącza n/n^+ stosując roztwór o składzie: 1 cząstka objętościowa HF /49%/, 3 cząstki objętościowe HNO_3 /70%/, 8 cząstek objętościowych CH_3COOH /99,5%/. Stwierdzono, że krzem o rezystywności $\rho < 1,0 \times 10^{-1} \text{ m } \Omega \cdot \text{m}$ trawił się w tym roztworze z szybkością 0,7-3 μm/min, natomiast w ogóle nie zaobserwowano trawienia krzemu o $\rho > 6,8 \times 10^{-1} \text{ m } \Omega \cdot \text{m}$. W przypadku, gdy rezystywność tę miała warstwa epitaksjalna osadzona na silnie domieszkowanym podłożu n/n^+ , trawienie obszaru wysokorezystywnego zachodziło, a szybkość jego wzrastała w miarę przedłużania czasu trawienia. Może to być skutkiem silnie utleniającego działania HNO_2 , który powstaje w trakcie trawienia niskorezystywnego podłoża. Reakcja trawienia krzemu przebiega w dwóch stadiach:



Stopniem pośrednim jest powstanie HNO_2 , który wchodzi w reakcję z krzemem:



Powstający HNO_2 spełnia rolę katalizatora, powodując dalsze jego powstawanie na skutek reakcji:



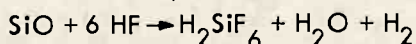
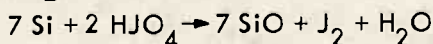
A zatem w czasie trawienia zwiększa się ilość HNO_2 .

W grupie drugiej znajdują się roztwory CuSO_4 , AgNO_3 , AuCl_3 w HF lub gorących zasadach. Podstawienie Si na miejsce Cu, Ag i Au w roztworze soli tych metali następuje dlatego, że potencjał elektrochemiczny krzemu jest wyższy niż potencjał elektrochemiczny jonów tych metali. Różnica potencjałów elektrodowych obszaru n i n^+ powoduje, że jony metalu osadzają się na powierzchni krzemu występującego w roli katody /n/, czemu towarzyszy rozpuszczanie krzemu stanowiącego anodę / n^+ /. Metoda elektrochemiczna wymaga wykonania kontaktu omowego na próbce, co jest znacznym utrudnieniem w jej stosowaniu.

Można przeprowadzić również bezprądowe osadzanie jonów srebra [5] z roztworu o składzie: 40 ml HF /49,2%/ , 20 ml HNO_3 /70%/ , 2 g AgNO_3 rozpuszczone w 100 ml H_2O . W roztworze tym można ujawnić złącze n/ n^+ , ponieważ szybsze osadzanie zachodzi na powierzchni obszaru wysokorezystywnego.

Pośród roztworów rozpuszczających krzem najczęściej spotyka się różne warianty roztworu Sirtla, stosowane często z jednoczesnym naświetlaniem próbki promieniami podczerwonymi, np. roztwór o składzie: 10 cząstek objętościowych roztworu /1 g CrO_3 w 3 ml H_2O / + 1 cząstka objętościowa HF [6]. Roztwór Sirtla atakuje obszary krzemu o podwyższonej energii. Napromieniowanie stymuluje strumień nośników przez barierę złącza powodując spadek potencjału na złączu. W rezultacie wzrasta natężenie pola elektrycznego w obszarze zubożonym złącza i obszar ten trawi się szybciej.

Do tej grupy należy również roztwór o składzie 2 g $\text{HJO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1 ml HF /48%/ i 20 ml H_2O [7]. Ujawnienie następuje na skutek zajścia reakcji:



W przypadku złącza p/n ciemnieje obszar p, natomiast w złączu n/ n^+ ciemnieje obszar wysokorezystywny.

Powtarzalność i dokładność powyższych metod ujawniania złącza zależy przede wszystkim od:

- 1/ stanu powierzchni szlifu,
- 2/ różnicy w elektroprzewodnictwie obszarów, których granicę należy ujawnić,
- 3/ doboru czasu ujawniania złącza w powiązaniu ze składem elektrolitu i jego temperaturą.

W niniejszej pracy sprawdzono skuteczność stosowania większości roztworów opisanych w cytowanej literaturze. Najlepsze wyniki uzyskano używając mieszaninę kwasów HNO_3 , HF i CH_3COOH . W wyniku przeprowadzonych prób wybrano skład: 3 cząstki objętościowe HNO_3 /65%/ , 1 cząstka objętościowa HF /40%/ i 8 cząstek objętościowych CH_3COOH /95,5%/ [8] .

Dla warstwy o rezystywności ok. $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$, domieszkowanej fosforem i osadzonej na podłożu o rezystywności ok. $0,1 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$, domieszkowanym antymonem czas ujawniania wynosi od 2 do 3,5 min. w temperaturze roztworu $18\text{--}21^\circ\text{C}$.

Podczas ujawniania obszar podłoża zabarwił się, przy czym barwa ta zmieniała się od jasnobrązowej do ciemnofioletowej w zależności od czasu działania roztworu. Świadczy to o zmianie grubości warstewki utlenionej. Skład tej warstewki nie był badany, lecz na podstawie reakcji (1) i (2) należy sądzić, że jest to dwutlenek krzemu lub kwas sześciofluorkrzemowy. Jednocześnie w obszarze złącza na skutek dużego gradientu koncentracji domieszki następuje silne trawienie krzemu.

3. OKREŚLENIE ODLEGŁOŚCI ZŁĄCZA n/n^+ OD POWIERZCHNI WARSTWY EPITAKSJALNEJ

Szlify z ujawnionymi złączami fotografowano pod mikroskopem interferencyjnym MII-4. Fotografowano obraz prążków interferencyjnych oraz obraz bez interferencji. Do oświetlenia płytki stosowano światło monochromatyczne /filtr zielony/ o $\lambda_{\text{max}} = 0,530 \mu\text{m}$. Dla uniknięcia błędów przy obliczaniu powiększenia, razem z płytkami fotografowano milimetr wzorcowy. Całkowite powiększenia wynosiły ok. 200x.

Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono szlif, na którym ujawniono złącze n/n^+ oraz obraz interferencyjny tego szlifu. Granicę szlifu i powierzchni warstwy epitaksjalnej wyznacza się z miejsca zagięcia prążków. W czasie ujawniania następuje zabarwienie obszaru podłoża, a powierzchnia warstwy jak i cały obszar zajmowany przez warstwę pozostaje jasny. Jednocześnie obraz interferencyjny pokazuje, że w obszarze złącza następuje wzmożone trawienie krzemu /zagięcie prążków/.

Odległość od powierzchni warstwy do złącza wylicza się z nachylenia prążków interferencyjnych wg wzoru:

$$D = \frac{1}{2} \lambda \Delta N \quad / \mu\text{m} /$$

gdzie: D - odległość od powierzchni warstwy do złącza

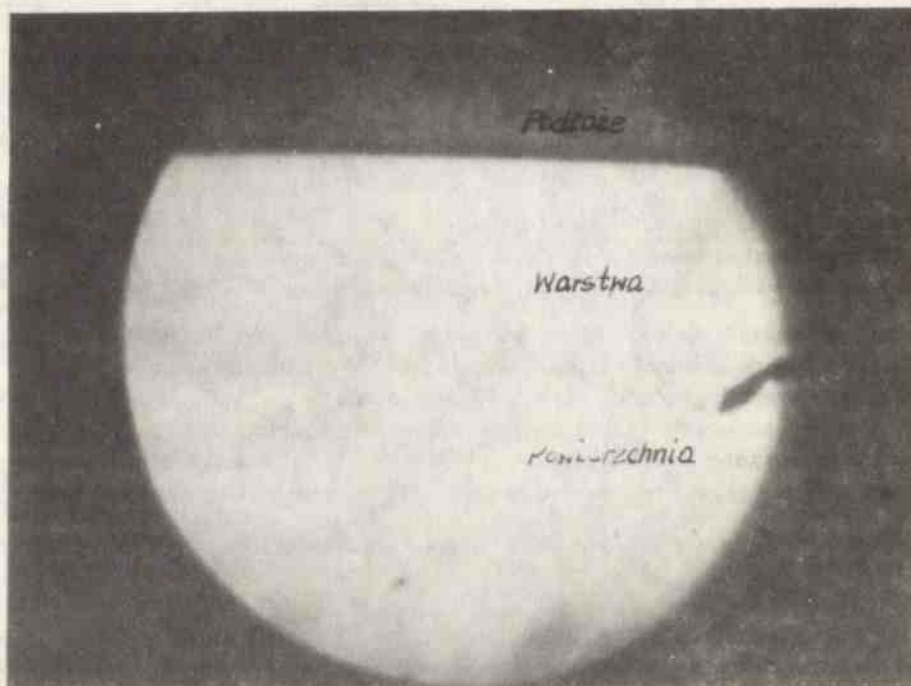
ΔN - ilość interwałów pomiędzy prążkami, wyznaczona przez prążek zagięty, od granicy powierzchni do obszaru złącza

λ - długość fali światła monochromatycznego ($\lambda = 0,530 \mu\text{m}$) .

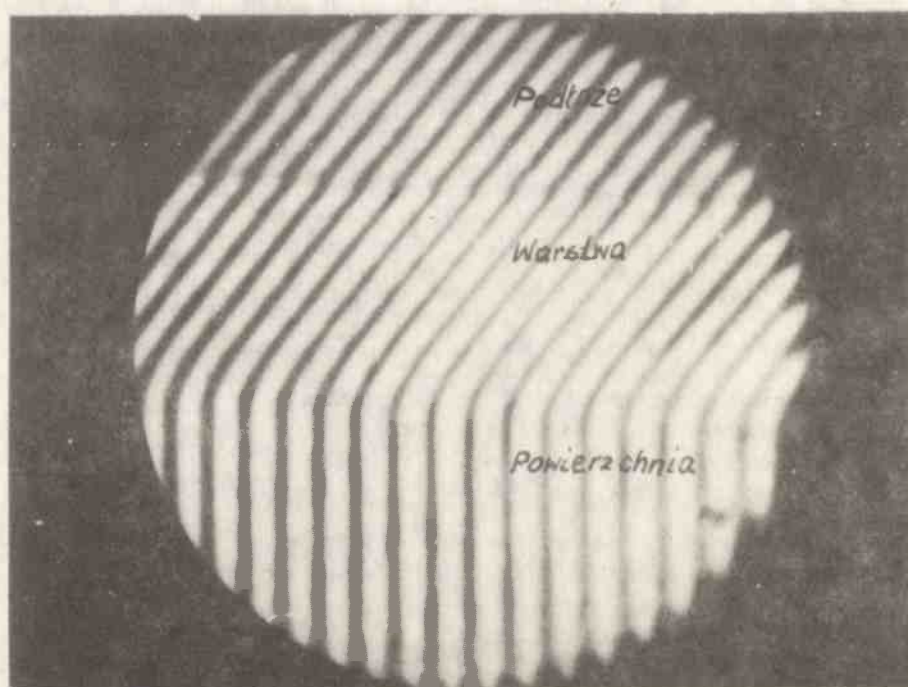
Pomiar na mikroskopie interferencyjnym można przeprowadzić z dokładnością 0,1 odległości pomiędzy sąsiednimi prążkami, co odpowiada głębokości równej:

$$\frac{\lambda}{2} \times 0,1 = 0,05 \times 0,530 = 0,0265 \mu\text{m}$$

Opracowana metoda otrzymywania szlifu o powierzchni polerowanej i wyraźnie zaznaczonej granicy szlifu może być również wykorzystana w pomiarach rozkładu rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej metodą rezystancji rozptyłu w styku



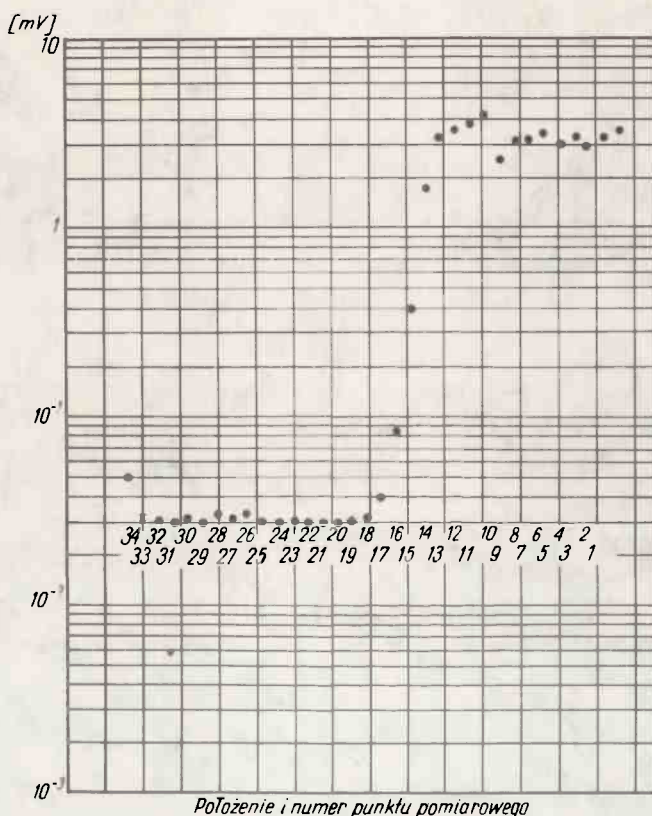
Rys. 1a. Szlif skońy z ujawnionym złączeniem n/n⁺



Rys. 1b. Obraz prążków interferencyjnych na szlifie; kąt nachylenia szlifu - 29', odległość od powierzchni warstwy epitaksjalnej do złącza 1,23 μm

punktowym. Pomiar na powierzchni polerowanej pozwoli uniknąć błędów wynikających z różnego stanu powierzchni na szlifie i na powierzchni warstwy epitaksjalnej. Po przeprowadzeniu pomiaru rezystywności i ujawnieniu złącza /za pomocą śladów pozostawionych przez sondę pomiarową/ można dokładnie umiejscowić każdy punkt pomiaru.

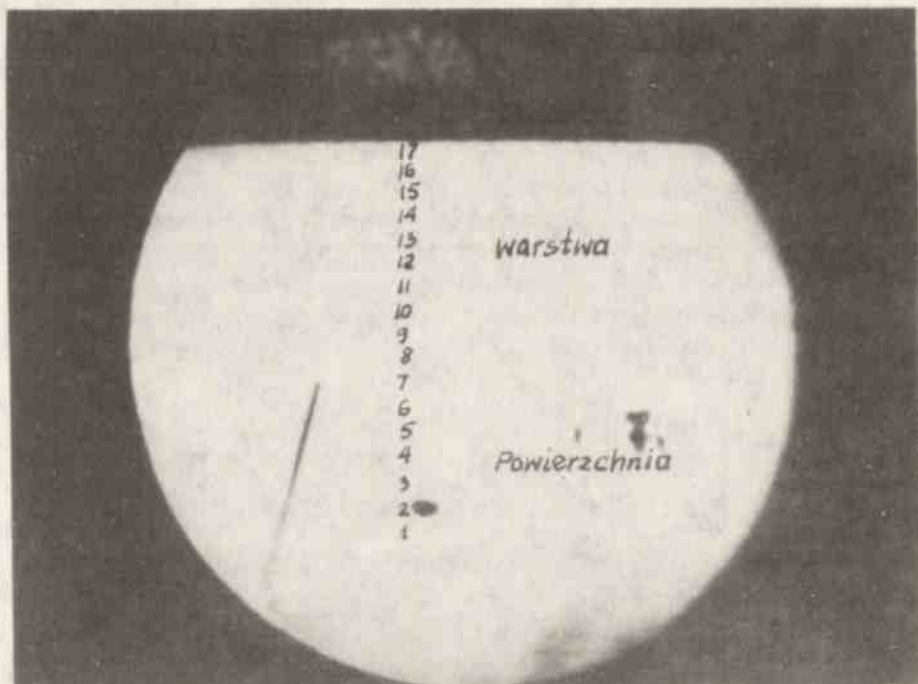
Na rysunku 2 przedstawiono profil rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej, a na rys. 3a fotografię szlif z śladami sondy. Z rysunków 3a i 3b wynika, że granica szlif znajduje się pomiędzy 9 i 10 punktem pomiarowym, natomiast przejście warstwa-podłoże jest pomiędzy 17 i 18 punktem. Na podstawie wykresu rozkładu rezystywności można następnie określić, że obszar warstwy o ustalonej rezystywności sięga do 13 punktu i wynosi $0,53 \pm 0,03 \mu\text{m}$.



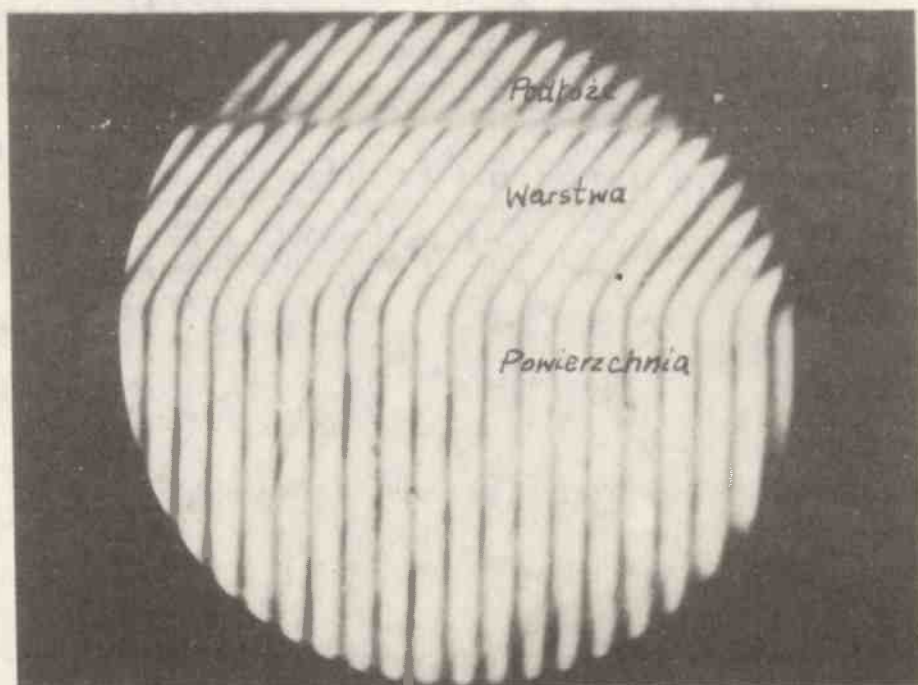
Rys. 2. Rozkład rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Opracowano metodę wykonania szlifów skośnych o kącie nachylenia od $1^{\circ}30'$ do $10'$ z powierzchni polerowanej metodą mechaniczno-chemiczną. Granica powierzchni-szlif jest wystarczająco ostro dla dokładnego określenia początku odczytu odległości złącza od powierzchni warstwy epitaksjalnej.



Rys. 3a. Obraz :zlifu z ujawnionym złączeniem n/n i śladami sondy pomiarowej po określeniu rozkładu rezystywności przedstawionego na rys. 2



Rys. 3b. Obraz prążków interferencyjnych na szlifie

Opracowano metodę ujawniania złącza n/n^+ w mieszaninie kwasów: HF, HNO₃, CH₃COOH i dobrano optymalne warunki trawienia. W wyniku stosowania tego roz-
tworu uzyskuje się wyraźną granicę w obszarze złącza.

Wykorzystano mikroskop interferencyjny do fotografowania szlifu, co ułatwia
znacznie pomiar i zmniejsza błąd odczytu.

Błąd pomiaru wynosi $\pm 0,03 \mu\text{m}$, czyli dla warstw o grubości $1 \mu\text{m}$ $\pm 3\%$.

Pomiar profilu rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej na tak przygotowanych
szlifach zmniejsza błędy wynikające ze złego stanu powierzchni szlifu oraz pozwala
na dokładne umiejscowienie punktów pomiarowych w funkcji odległości od powierz-
chni warstwy i podłoża.

Literatura

1. Show D.: Atomic diffusion in semiconductors 188. London and N.Y., Plenum Press 1973
2. Severin P.J. et al.: J. Electrochem. Soc. 122, 1975, 440
3. Turner D.R.: J. Electrochem. Soc. 106, 1959, 701
4. Fuller C.S., Ditzenberger J.A.: J. Appl. Phys. 27, 1956, 544
5. Muraoka H. et al.: II Int. Conf. Semicond., Chicago, USA, 1973, 327
6. Bermen I.: J. Electrochem. Soc. 109, 1962, 1002
7. Roman W.C., Wilson L.R.: Pat. USA 3, 830, 665, 1974
8. Nicolau I.F.: Solid-State Electronics 12, 1974, 446
9. Łazowy B., Nossarzewska-Orłowska E., Lachowski A., Borkowicz J.: Badanie warstw epitaksjalnych
metodą szlifów polerowanych z ujawnionym złączem. Sprawozdanie ONPMP, 1975