

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17212

(13) С1

(46) 2013.06.30

(51) МПК

C 30B 29/10 (2006.01)

C 25D 9/08 (2006.01)

H 01L 21/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРУПП $A^{II}B^{VI}$ ИЛИ $A^{IV}B^{VI}$ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

(21) Номер заявки: а 20101310

(22) 2010.09.07

(43) 2012.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Бондаренко Виталий Парфирович; Клышко Алексей Александрович; Чубенко Евгений Борисович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) US 7405135 B2, 2008.

CHANG C.C. et al. J. Mat. Sci. - 2001. - V. 36. - P. 3801-3803.

LINCOT D. Thin Solid Films. - 2005. - V. 487. - P. 40-48.

US 6589362 B2, 2003.

RU 2046843 C1, 1995.

US 5549931 A, 1996.

(57)

1. Способ формирования пленки бинарного полупроводникового соединения групп $A^{II}B^{VI}$ или $A^{IV}B^{VI}$ на поверхности монокристаллической кремниевой пластины, при котором непосредственно в кремниевой пластине формируют буферный слой, представляющий собой слой мезопористого кремния толщиной 0,5-5,0 мкм, и осаждают на него пленку бинарного полупроводникового соединения групп $A^{II}B^{VI}$ или $A^{IV}B^{VI}$ методом катодного электрохимического осаждения.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сформированный буферный слой дополнительно покрывают методом катодного электрохимического осаждения слоем металла, выбранного из ряда, включающего никель, кобальт, медь, палладий, серебро и их сплавы, толщиной 0,01-0,5 мкм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что буферный слой мезопористого кремния формируют анодной обработкой кремниевой пластины в водном растворе электролита, содержащем фтороводородную кислоту.



Фиг. 1

Данное изобретение относится к электронной технике, а именно к технологии изготовления полупроводниковых приборов.

Для формирования полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ на подложках монокристаллического кремния известны и применяются следующие методы: моле-

кулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), химическое осаждение из газовой фазы (CVD), магнетронное напыление, золь-гель метод, электрохимическое осаждение.

Метод МЛЭ дает возможность получения монокристаллических пленок полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ с высокой однородностью, но требует создания условий сверхвысокого вакуума, дорогостоящего технологического оборудования и имеет низкую производительность. Необходимо контролировать большое количество параметров процесса. Также возможны отклонения состава пленок формируемых полупроводниковых соединений от стехиометрического. Метод CVD менее требователен, тем не менее, для получения пленок полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ высокого качества необходимо контролировать большое количество параметров, что существенно усложняет техническую реализацию такого процесса [1]. Оба метода проводятся с нагревом подложек, на которые осаждаются пленки бинарных полупроводниковых соединений, что является критическим фактором, если в подложке уже сформированы диффузионные области для микроэлектронных приборов.

Магнетронное напыление позволяет получать только поликристаллические пленки полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, реализуется при использовании дорогостоящего и достаточно сложного вакуумного оборудования, возможны сложности, связанные с загрязнением формируемых пленок посторонними примесями [2].

Золь-гель метод относительно прост в реализации, но существенную трудность представляет контроль стабильности золь и процесса образования геля. При сушке геля происходит значительное изменение объема формируемой пленки, что может привести к ее растрескиванию, как следствие, получение однородных сплошных пленок полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ затруднено [3].

Электрохимический метод не требует дорогостоящего сложного технологического оборудования, является низкотемпературным, количество параметров, требующих строгого контроля, не велико. Особенностью данного метода является то, что он может быть реализован только на проводящих подложках, но при использовании в качестве подложек пластин монокристаллического кремния это не является существенной проблемой [4].

При формировании пленок бинарных полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ на подложках монокристаллического кремния всегда существует проблема возникновения механических напряжений и дефектов в формируемых пленках вследствие рассогласования параметров и различия типов кристаллических решеток наносимого бинарного соединения и кремния. Количество дефектов возрастает с увеличением толщины пленок и, при превышении определенной толщины, механические напряжения могут приводить к разрушению и отслоению формируемых пленок. Адгезия осажденных пленок полупроводниковых соединений также может быть недостаточной [5]. Известным решением данных проблем является создание буферных слоев между подложкой и наносимым материалом.

Известен способ [6] формирования пленок бинарных полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, в котором перед осаждением пленки бинарных полупроводниковых соединений на поверхность кремниевой подложки напыляют тонкий слой тех же соединений. Далее осуществляют обработку подложки в высокоэнергетической плазме. При этом формируются буферный слой, состоящий из смеси кристаллов бинарных полупроводниковых соединений и аморфной фазы. Такой буферный слой компенсирует рассогласование параметров кристаллических решеток и служит в качестве затравочного слоя. Недостатком метода является необходимость высокотемпературной обработки подложки в плазме, что неприемлемо в случае использования кремниевых пластин со сформированными диффузионными областями интегральных приборов.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ, предлагаемый в [7], в котором для осаждения пленок бинарных полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ на поверхности подложки вытравливается система канавок, служащая слоем, ком-

пенсирующим эластические деформации. Далее на подложку методом переноса слоев наносят буферный слой материала, например аморфный кремний, пористый кремний, поликремний, карбид кремния, нитрид галлия, сапфир, нитрид алюминия, нитрид кремния. На поверхности буферного слоя формируют затравочный слой, на котором выращивается пленка выбранного соединения. Такой метод позволяет использовать подложки из любого материала. Недостатком является необходимость переноса буферных и затравочных слоев.

Задача данного изобретения - получение однородных сплошных пленок бинарных полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ на подложках монокристаллического кремния электрохимическим методом. Для решения данной задачи предлагается следующий способ.

1. Способ формирования пленки бинарного полупроводникового соединения групп $A^{II}B^{VI}$ или $A^{IV}B^{VI}$ на поверхности монокристаллической кремниевой пластины, при котором непосредственно в кремниевой пластине формируют буферный слой, представляющий собой слой мезопористого кремния толщиной 0,5-5,0 мкм, и осаждают на него пленку бинарного полупроводникового соединения групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ методом катодного электрохимического осаждения.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сформированный буферный слой дополнительно покрывают методом катодного электрохимического осаждения слоем металла из ряда: никель, кобальт, медь, палладий, серебро или их сплавы - толщиной 0,01-0,5 мкм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что буферный слой мезопористого кремния формируют анодной обработкой кремниевых пластин в водных растворах электролита, содержащего фтороводородную кислоту.

Для реализации предложенного способа перед электрохимическим осаждением сплошных пленок бинарных полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, таких как оксид цинка, селенид цинка, теллурид цинка, селенид кадмия, теллурид кадмия, селенид свинца, селенид олова, на подложку монокристаллического кремния, непосредственно в подложке методом анодной обработки в водных растворах электролита, содержащего фтороводородную кислоту, формируют слой пористого кремния толщиной 0,5-5 мкм.

В слое пористого кремния происходит релаксация механических напряжений, возникающих из-за рассогласования параметров кристаллических решеток кремния и указанных полупроводниковых соединений. Также слой пористого кремния компенсирует механические напряжения, возникающие при термической обработке кремниевых пластин с нанесенной пленкой полупроводниковых соединений вследствие различия коэффициентов термического расширения материалов. Кроме того, пористый кремний позволяет увеличить адгезию осаждаемых пленок за счет увеличения площади контакта вследствие частичного проникновения полупроводникового материала в поры пористого кремния.

Для улучшения равномерности осаждения и повышения планарности пленок полупроводниковых соединений на пористый кремний методом катодного электрохимического осаждения может быть нанесен тонкий слой металла толщиной 0,01-0,5 мкм. Наличие тонкого слоя металла на поверхности пористого кремния приводит к повышению эквипотенциальности и равномерности распределения катодного тока в процессе осаждения. В качестве таких металлов могут быть использованы никель, кобальт, медь, палладий, серебро, но также и другие, не указанные здесь, металлы и сплавы. Введение металлического подслоя дает возможность проводить процесс электрохимического осаждения бинарных полупроводниковых соединений на кремниевые подложки любого типа проводимости, независимо от удельного поверхностного сопротивления и кристаллографической ориентации. Кроме того, слой металла защищает пористый кремний от окисления во время осаждения бинарных полупроводниковых соединений из нагретых водных растворов. Слой металла может также использоваться в качестве нижнего контакта к сформированному слою полупроводникового соединения.

Краткое описание приведенных фигур:

Фиг. 1. - кремниевая подложка с буферным слоем пористого кремния.

Фиг. 2. - кремниевая подложка с буферным слоем пористого кремния, покрытым слоем металла.

Фиг. 3. - кремниевая подложка с буферным слоем пористого кремния, покрытым слоем металла с осажденным слоем бинарного полупроводникового соединения.

Фиг. 4. - кремниевая подложка с буферным слоем пористого кремния.

Фиг. 5. - кремниевая подложка с буферным слоем пористого кремния, покрытым слоем металла, с нанесенным маскирующим слоем фоторезиста.

Фиг. 6. - кремниевая подложка, изображенная на фиг. 5, с локально осажденным слоем бинарного полупроводникового соединения.

Фиг. 7. - кремниевая подложка с фиг. 6 с удаленным слоем фоторезиста.

Фиг. 8. - кремниевая подложка с нанесенным слоем фоторезиста.

Фиг. 9. - кремниевая подложка с локально сформированным буферным слоем пористого кремния, покрытого слоем никеля.

Фиг. 10. - кремниевая подложка с фиг. 7 с локально осажденным слоем бинарного полупроводникового соединения.

Фиг. 11. - кремниевая подложка с фиг. 10 с удаленным слоем фоторезиста.

На фиг. 1-3 приведены основные технологические этапы формирования пленок бинарных полупроводниковых соединений на подложках монокристаллического кремния по описанному способу.

В кремниевой подложке 1 анодной обработкой в водном растворе электролита, содержащего фтороводородную кислоту, формируют слой пористого кремния 2 толщиной 0,5-5 мкм, с соотношением объема пор к объему кремниевого скелета (пористостью) 40-90 % (фиг. 1). На пористый кремний методом катодного электрохимического осаждения наносят слой металла 3 толщиной 0,01-0,5 мкм (фиг. 2). На поверхность металла методом катодного электрохимического осаждения из водного или безводного раствора наносят пленку бинарного полупроводникового соединения толщиной 0,5-30 мкм (фиг. 2).

Формирование слоев бинарных полупроводниковых соединений может быть проведено не только по всей площади подложки, но и локально, через защитный маскирующий слой.

На фиг. 4-7 приведены основные технологические этапы формирования пленок бинарных полупроводниковых соединений на подложках монокристаллического кремния по данному способу.

В кремниевой подложке 1 формируют слой пористого кремния 2 (фиг. 4), на который наносят слой металла так, как описано выше. На слое металла формируют защитную маску из фоторезиста 5 толщиной 0,5-10 мкм с конфигурацией областей полупроводниковых структур (фиг. 5). Через открытые участки в защитной маске проводят осаждение пленок бинарных полупроводниковых соединений 4 (фиг. 6). Защитная маска может быть удалена (фиг. 7). При таком подходе открытые области металлического подслоя могут быть использованы для создания нижнего контакта к слою бинарного полупроводникового соединения.

В другой конфигурации (фиг. 8-11) защитный маскирующий слой из фоторезиста или нитрида кремния 5 формируют непосредственно на поверхности подложки из монокристаллического кремния 1 (фиг. 8). Далее в открытой области защитной маски формируют слой пористого кремния 2 и последовательно наносят слой металла 3 (фиг. 9) и слой бинарного полупроводникового соединения 4 так, как описано выше (фиг. 10). Затем маскирующий слой может быть удален (фиг. 11).

В каждом из описанных способов подслой металла 3 может отсутствовать.

Пример 1.

В подложке монокристаллического кремния электронного типа проводимости ЭКЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111) анодной обработкой формируют слой пористого кремния толщиной 5 мкм и пористостью 60 %. Для этого пластину помещают во

ВУ 17212 С1 2013.06.30

фторопластовую электрохимическую ячейку, заполняют ячейку водным раствором электролита следующего состава, об. %:

HF	9
C ₃ H ₇ OH	9
H ₂ O	остальное.

Анодирование проводят при плотности анодного тока 60 мА/см² в течение 40 с. После промывки деионизованной водой ячейка заполняется водным раствором для электрохимического осаждения селенида кадмия следующего состава, г/л:

3CdSO ₄ ·8H ₂ O	50
SeO ₂	0,1.

pH электролита равен 2. Осаждение проводят при плотности тока 1 мА/см², температуре электролита 80 ± 5 °С при постоянном перемешивании в течение 60 мин. Толщина сформированной пленки достигает 1 мкм. Полученные в данном примере пленки селенида кадмия по данным рентгеновской дифрактометрии имели поликристаллическую структуру с преимущественной кристаллографической ориентацией (111).

Пример 2.

В подложке монокристаллического кремния дырочного типа проводимости КДБ-0,005 с кристаллографической ориентацией (100) анодной обработкой формируют слой пористого кремния толщиной 0,5 мкм и пористостью 70 %. Для этого пластину помещают во фторопластовую электрохимическую ячейку, заполняют ячейку водным раствором электролита следующего состава, об. %:

HF	9
C ₃ H ₇ OH	9
H ₂ O	остальное.

Анодирование проводят при плотности анодного тока 70 мА/см² в течение 20 с. После промывки деионизованной водой ячейку заполняют водным раствором электролита сульфаминовокислого никеля, содержащим, г/л:

Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	400-420
H ₃ BO ₃	35-40
сахарин	0,2-1.

Осаждение проводят при плотности тока 20 мА/см², температуре 40 °С в течение 1 мин при постоянном перемешивании. Толщина сформированного слоя никеля в этом случае достигает 0,3 мкм. Ячейку промывают деионизованной водой. Затем пластину извлекают из ячейки и сушат на центрифуге. Далее методом центрифугирования на поверхность металлического слоя наносят слой фоторезиста. После экспонирования на фотолитографической установке и вскрытия окон в фоторезисте кремниевую пластину снова помещают в электрохимическую ячейку.

Процесс осаждения оксида цинка проводят в водном растворе электролита следующего состава, г/л:

нитрат цинка	10.
--------------	-----

pH электролита должен находиться в диапазоне от 2 до 3. Осаждение проводят при плотности тока 7,5 мА/см² при температуре 70 °С при постоянном перемешивании в течение 10 мин. Толщина сформированной пленки составляет 25 мкм. Полученные в данном примере пленки оксида цинка по данным рентгеновской дифрактометрии имели поликристаллическую структуру с преимущественной кристаллографической ориентацией (0002).

Пример 3.

В подложке монокристаллического кремния электронного типа проводимости ЭКЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111) анодной обработкой формируют слой пористого кремния так, как описано в примере 1.

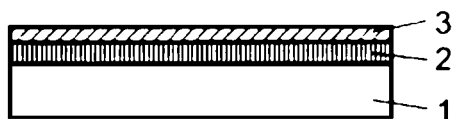
После промывки ячейки деионизованной водой ее заполняют безводным раствором для осаждения оксида цинка на основе диметилсульфоксида следующего состава, г/л:

ZnCl₂ 4
KCl 7-8.

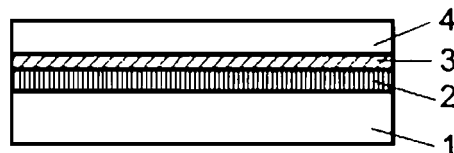
Осаждение оксида цинка проводят при плотности тока 5 мА/см² при температуре 80 °С при постоянном перемешивании в течение 10 мин. Толщина осажденной пленки составляет 5 мкм. По данным рентгеновской дифрактометрии полученные по такому способу пленки имели поликристаллическую структуру с преимущественной кристаллографической ориентацией (0002).

Источники информации:

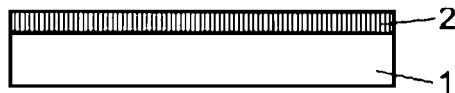
1. Технология СБИС. В 2 ч. Ч. 1. / Под. ред С.Зи. - М.: Мир, 1986. - 404 с.
2. Технология СБИС. В 2 ч. Ч. 2. / Под. ред С.Зи. - М.: Мир, 1986. - 453 с.
3. Патент США 5 549 931, МПК В 05D 1/20, В 05D 003/02, 1996.
4. Lincot, D. Electrodeposition of semiconductors / D. Lincot // Thin Solid Films. - 2005. - Vol. 487. - P. 40-48.
5. Осинский В.И., Олексенко П.Ф., Палагин А.В., Зубарев В.В., Луговский В.В., Бондаренко В.М., Николаенко Ю.Е., Вербицкий В.Г., Воронько А.А., Бобженко С.В., Мерзвинский А.А. Проблемы интеграции структур гетероэлектроники с кремниевыми ИС // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 1999. - № 1. - С. 3-17.
6. Патент США 6 589 362, МПК Н 01L 33/00, Н 01L 31/102, Н 01L 31/109, Н 01L 31/18, Н 01L 029/12, 2003.
7. Патент США 7 405 135, МПК Н 01L 29/00, 2008.



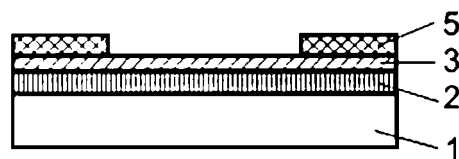
Фиг. 2



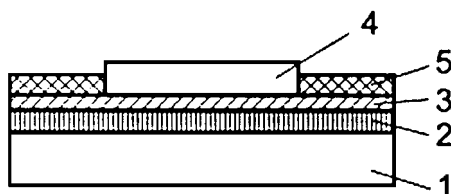
Фиг. 3



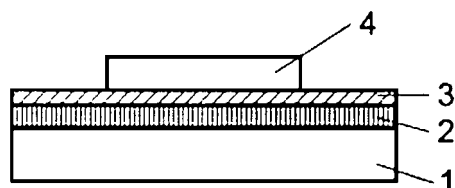
Фиг. 4



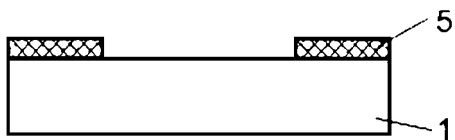
Фиг. 5



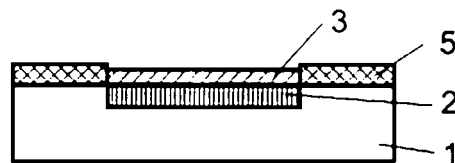
Фиг. 6



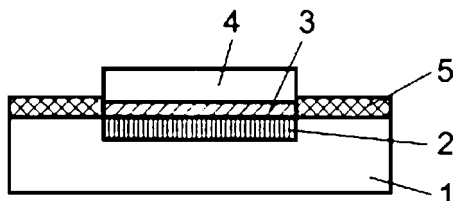
Фиг. 7



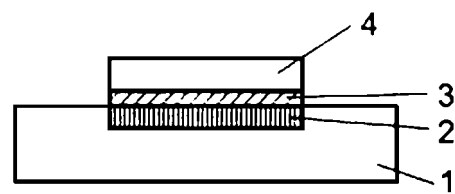
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11