

06;12

Прямое сращивание кремниевых пластин с одновременным формированием диффузионных слоев

© И.В. Грехов,¹ Л.С. Костина,¹ Т.С. Аргунова,¹ Е.И. Белякова,¹ Н.М. Шмидт,¹ К.Б. Костин,¹
Е.Д. Ким,² С.Ч. Ким²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Power Semiconductor Research Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute,
P.O. Box 20, Changwon, 641-600 Gyongnam, Republic of Korea
e-mail: argunova@tania.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 12 сентября 2000 г.)

Исследованы Si-Si структуры, изготовленные по предложенной авторами технологии создания диффузионных слоев в едином технологическом цикле с процессом прямого сращивания кремния из источника, находящегося на границе сращивания. В качестве легирующей примеси использовался алюминий. Диффузия атомов Al в полированную поверхность кремния при высокотемпературной термообработке в окисляющей среде приводила к образованию *pn*-перехода в *n*-кремнии. Показано, что присутствие алюминия на интерфейсе способствовало формированию непрерывной границы раздела. Для объяснения предложена модель, согласно которой соединение гидрофильных поверхностей пластин кремния в водном растворе нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$ приводит к увеличению площади сцепления пластин при комнатной температуре за счет взаимодействия Al-OH групп с молекулами воды, адсорбированными на поверхности пластин.

Введение

При изготовлении силовых полупроводниковых приборов технология прямого сращивания кремния (ПСК) позволяет заменить процесс глубокой диффузии легирующих примесей прямым сращиванием пластин разного типа проводимости с разной исходной концентрацией примеси. Однако при создании многослойных структур с *pn*-переходами примеси, как правило, вводятся в объем одной или обеих пластин перед сращиванием, вследствие чего как качество поверхности пластин, так и распределение упругих напряжений в них могут заметно измениться и перестать соответствовать требованиям ПСК технологии.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в течение последних лет в области прямого сращивания различных материалов, получение непрерывной границы раздела большой площади остается крайне актуальной задачей. В работах [1–3] различные аспекты данной проблемы, а именно причины формирования несплошностей (пузырей) и условия их зарастания, влияние реальной структуры поверхности (ее шероховатости и плоскопараллельности) на качество сращивания, рассмотрены достаточно подробно и снабжены обширной библиографией. В работе [4] было убедительно показано, что реальная полированная поверхность кремниевых пластин является волнистой, и сложный профиль такой поверхности можно представить в виде набора синусоид с различными амплитудой и периодом. Тем не менее при сращивании такие поверхности вступают в плотный контакт друг с другом уже при комнатной температуре (КТ). Поверхностная энергия КТ контакта тем выше, чем больше его

площадь. Увеличение площади происходит вследствие взаимной упругой деформации пластин, которая начинается при КТ сращивании и усиливается с повышением температуры.

Для уменьшения влияния морфологии поверхности на структурное качество интерфейса в [5–7] нами была предложена модифицированная технология прямого сращивания, согласно которой на поверхность одной из пластин перед сращиванием методом фотолитографии наносится регулярный мезоскопический рельеф. Было показано, что наличие искусственного рельефа на интерфейсе способствует снижению уровня упругих напряжений, возникающих при контакте двух неплоских поверхностей, приводя, таким образом, к формированию более совершенной границы раздела.

В данной работе мы продолжаем анализ условий, способствующих получению прочного и однородного интерфейса. Предметом исследования являются ПСК структуры, полученные по предложенной авторами технологии создания диффузионных слоев в едином технологическом цикле с процессом сращивания из источника, расположенного непосредственно на интерфейсе. В качестве легирующей примеси используется алюминий. Рассматривается взаимосвязь физико-химических процессов на границе раздела с реальной структурой сращиваемых поверхностей. Обсуждается механизм формирования непрерывного интерфейса по всей площади сращиваемых пластин в присутствии атомов легирующей примеси. Приводится вольт-амперная характеристика p^+n -диода, изготовленного прямым сращиванием с одновременной диффузией алюминия.

Образцы и методы исследования

Образцы представляли собой pn - и p^+n -структуры, полученные технологией ПСК. Исходные пластины были вырезаны из бестигельного кремния n -типа с удельным сопротивлением $20 \Omega \cdot \text{см}$ и из кремния p -типа, выращенного по методу Чохральского, с удельным сопротивлением $0.005 \Omega \cdot \text{см}$. Пластины имели толщину $0.3\text{--}0.5 \text{ мм}$, диаметр $40\text{--}60 \text{ мм}$ и ориентацию поверхности (111). Профиль поверхности пластин контролировался при помощи оптического профилометра. Поверхность имела волнистый профиль с характерной амплитудой $30\text{--}60 \text{ \AA}$ и периодом $\sim 200 \mu\text{м}$. Поскольку длиннопериодная микрошероховатость поверхности пластин является причиной упругого искажения кристаллической решетки вблизи границы сращивания, то с целью снижения упругих напряжений на поверхность одной из пластин каждой пары методом фотолитографии наносился искусственный рельеф в виде ортогональной сетки канавок [5], параметры которого были равны: ширина канавок — $50 \mu\text{м}$, расстояние между боковыми стенками ближайших канавок — $200 \mu\text{м}$ и глубина канавок — $0.3\text{--}0.5 \mu\text{м}$. Перед сращиванием зеркально полированные пластины подвергались стандартной отмывке и гидрофилизации с последующей промывкой в деионизованной воде с удельным сопротивлением $18 \text{ М}\Omega \cdot \text{см}$.

Были исследованы два типа структур, различающихся способом приведения пластин в первоначальный контакт: 1) в деионизованной воде, 2) в $0.5\text{--}1 \text{ wt.}\%$ водном растворе нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, являвшемся источником диффузии Al в кремний в процессе высокотемпературной термообработки. Отжиг образцов проводился на воздухе при температуре 95°C в течение 5 h, а затем в течение 5 h при температуре 1250°C . При соединении пластин их кристаллографическое соответствие не соблюдалось. Диффузионный профиль алюминия измерялся с помощью автоматизированной установки типа SRM-3.

Структурное качество Si-Si композиций исследовалось методами рентгеновской дифракционной топографии (РДТ) [8]. Среди всех неразрушающих методов контроля непрерывности границы сращивания рентгеновская топография является самым чувствительным методом. Разрешение метода составляет $\sim 10 \mu\text{м}$. Нами использовались методы проекционной топографии в геометриях прохождения и отражения. Кроме того, непрерывность границы сращивания была исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM). Для этого из образцов были приготовлены поперечные срезы.

Для исследования распределения дефектов по толщине структур образцы обоих типов, приготовленные в виде полированных ковых шлифов, были обработаны в травителе: $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}(\text{безводная}):\text{CrO}_3 = 1:0.4:0.2$ и произведен подсчет ямок травления.

Экспериментальные результаты

1) Диффузия алюминия. Экспериментально измеренный профиль распределения Al в n/n -структуре, сформировавшийся в результате диффузии в процессе сращивания, показан на рис. 1. Данные рисунка свидетельствуют, что между пластинами n -типа проводимости был сформирован диффузионный слой p -типа проводимости толщиной $\sim 30 \mu\text{м}$ и поверхностной концентрацией на интерфейсе $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Полученный результат позволяет сделать вывод о возможности диффузии алюминия в полированную поверхность кремния при термообработке по методу открытой трубы в окисляющей среде. При этом источник диффузии располагается на интерфейсе сращиваемых пластин.

2) Исследование структурного качества. Изображения Si-Si структур, полученные методом рентгеновской топографии, состояли из следующих основных компонентов: 1) контраста от регулярной сетки искусственных полостей, возникающего вследствие изгиба плоскостей решетки вблизи границы полость-непрерывный интерфейс [5]; 2) волнообразных усиления и ослабления отраженной интенсивности, обусловленных присутствием вблизи границы сращивания областей сжатия-разжатия и локальной разориентации кристаллической решетки. Контраст первого типа характерен для контакта между гладкой поверхностью и поверхностью с искусственным рельефом. Волнообразный контраст демонстрируют все разновидности сращиваемых структур. Его причина в том, что формирование границы сращивания между неидеально плоскими поверхностями сопровождается возникновением упругих напряжений [4]. Там, где нет сцепления между пластинами, нет и волнообразного контраста, и это свойство рентгеновской дифракционной топографии (РДТ) изображений используется для обнаружения несросшихся участков или пузырей.

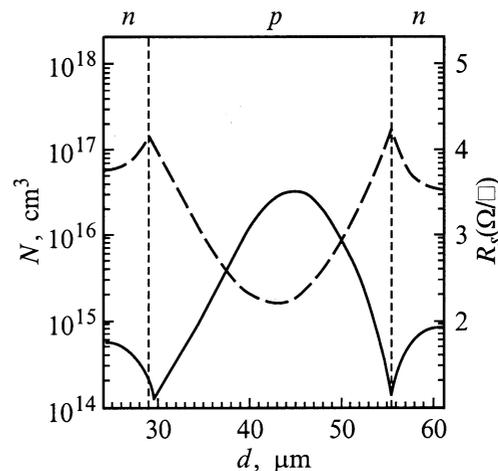


Рис. 1. Профили распределения концентрации алюминия (сплошная кривая) и листового сопротивления (штриховая) по толщине Si-Si структур (расстояние от границы сращивания).

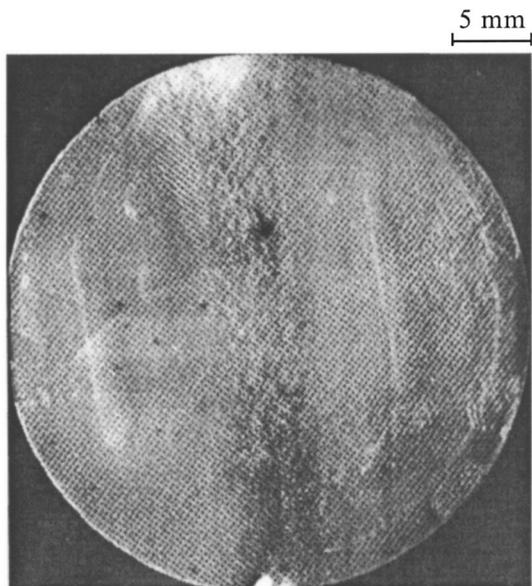


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная топограмма всей площади Si-Si структуры с диффузией Al в процессе сращивания. Метод Ланга, отражение 2-0.2, Mo K α .

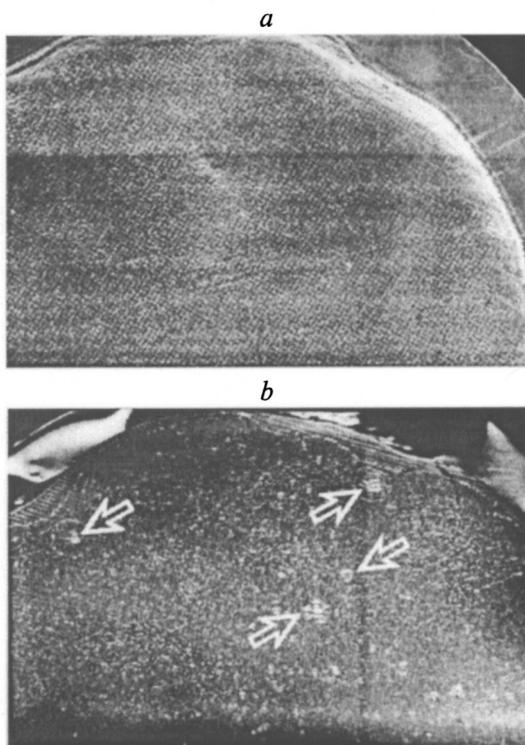


Рис. 3. Рентгеновские топограммы ПСК структур, полученных соединением пластин Si в растворе Al(NO $_3$) $_3$ (a) и в H $_2$ O (b). Метод Ланга, отражение 2-0.2, Mo K α .

По рентгеновским данным Si-Si структуры, соединение которых производилось в 0.5-1% растворе Al(NO $_3$) $_3$, имели высокое структурное качество.

На рис. 2 представлена типичная рентгеновская топограмма такой структуры, демонстрирующая непрерывность границы сращивания. РДТ исследование большого количества образцов, соединенных в растворе нитрата алюминия в сравнении с образцами, соединенными в деионизованной воде, показало, что соединение пластин в растворе Al(NO $_3$) $_3$ заметно улучшало непрерывность границы сращивания. По топограммам (рис. 3, 4) можно проследить, как проводилось сравнение степени сплошности исследуемых композиций. На рис. 3, a показан образец с диффузией Al, сращивание которого прошло успешно. В другом образце (рис. 3, b, соединение в H $_2$ O) видны пузыри, некоторые из которых отмечены стрелками. На рис. 4, a можно видеть увеличенное изображение дефектного участка второго образца и результат его компьютерной обработки (рис. 4, b). Повышение контраста, достигнутое с помощью фильтрации изображе-

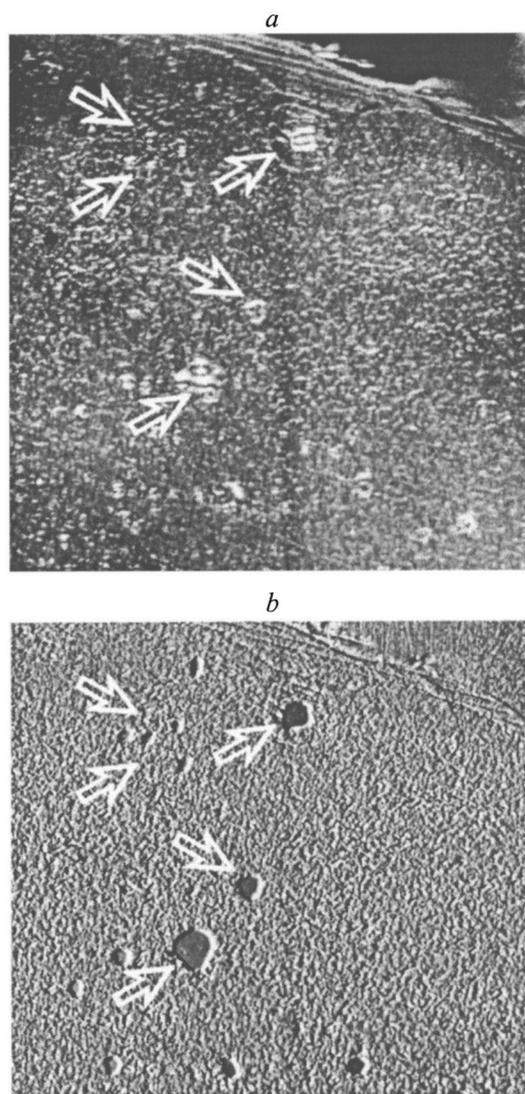


Рис. 4. Увеличенное изображение (a) дефектного участка образца, показанного на рис. 3, b и результат компьютерной обработки изображения α (b).

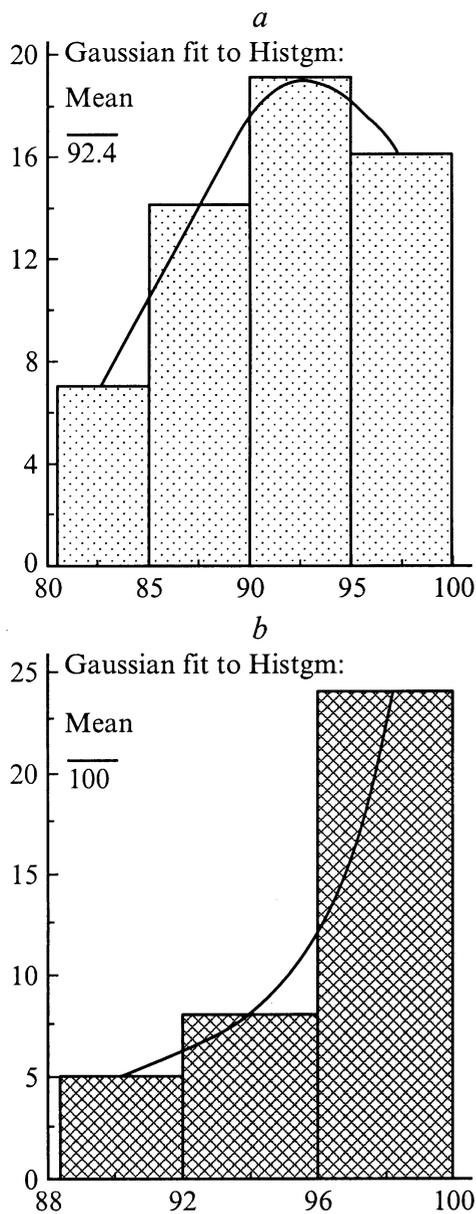


Рис. 5. Гистограммы, представляющие долю сросшейся площади $S_{bond} = (1 - S_{void}/S_{sample})\%$ для образцов, полученных соединением пластин Si в H_2O (a) и $Al(NO_3)_3$ (b).

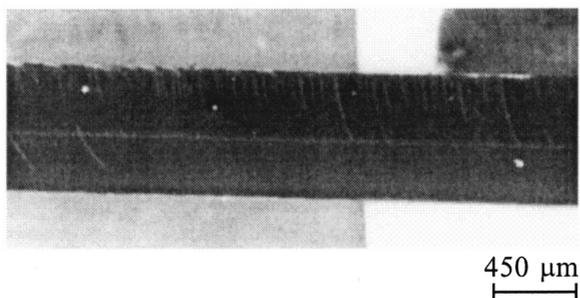


Рис. 6. SEM изображение Si-Si образца, полученного соединением пластин в растворе $Al(NO_3)_3$.

Результаты измерений доли сросшейся площади $S_{bond} = (1 - S_{void}/S_{sample})\%$

	Интервал $S_{bond}, \%$	Число случаев, когда отсчет попадает в интервал
Соединение в H_2O	80-85	7
	85-90	14
	90-95	19
	95-100	16
Соединение в растворе $Al(NO_3)_3$	88-92	5
	92-96	8
	96-100	24

ния, позволило количественно оценить долю сросшейся площади в исследованных структурах. Для этого на экране компьютера на отфильтрованное изображение (рис. 4, b) накладывалось изображение мелкоячеистой сетки и производился подсчет числа ячеек, заполненных изображениями сросшихся и несросшихся участков.

Результаты измерений доли сросшейся площади для 56 образцов, соединенных в воде, и 37 образцов, соединенных в растворе алюминиевой соли, были представлены в виде гистограмм (рис. 5, a, b). В таблице приведены данные, использованные при построении графиков. Из рисунков следует, что для структур, соединенных в растворе алюминированной соли, сплошность близка к 100%, тогда как сплошность образцов, соединенных в воде, примерно на 8% ниже.

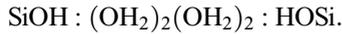
Из рентгеновских топограмм было видно, что некоторые из традиционных образцов имели яркость волнообразного контраста ниже, чем образцы с диффузией Al. Этот факт можно объяснить более высокой прочностью модифицированных образцов, поскольку повышение уровня упругих напряжений, сопровождающееся усилением контраста, есть следствие более сильной связи между атомами контактирующих пластин с неидеально гладкой поверхностью [4].

По данным SEM исследования, граница раздела Si-Si структур, которые приводились в первоначальный контакт путем соединения в воде, содержала микрополости с нерегулярным (пузыри) и регулярным (канавки) распределением, тогда как образцы, соединенные в растворе $Al(NO_3)_3$, демонстрировали практически полное зарастание полостей (рис. 6). Исследование распределения дефектов показало, что плотность ямок травления на полированной поверхности косого шлифа вблизи непрерывного интерфейса для обоих типов исследуемых структур была примерно одинаковой и не превышала 10^4 cm^{-2} .

Обсуждение результатов

Полученные результаты могут быть объяснены на основании модели срачивания гидрофильных поверхностей, предложенной в [1]. Известно, что для гидро-

фильных поверхностей естественного и термического окислов кремния характерно наличие силанольных групп Si-OH взаимодействующих с молекулами воды, адсорбированными на поверхности пластин путем образования водородных связей между гидроксильными OH группами. При приведении пластин в контакт при комнатной температуре прямое соединение происходит за счет формирования цепочек из OH звеньев, связанных между собой водородными связями (рис. 7, а) [9]



Длина цепочек достигает 7 Å, т.е. процесс сцепления осуществляется по всей площади, в пределах которой

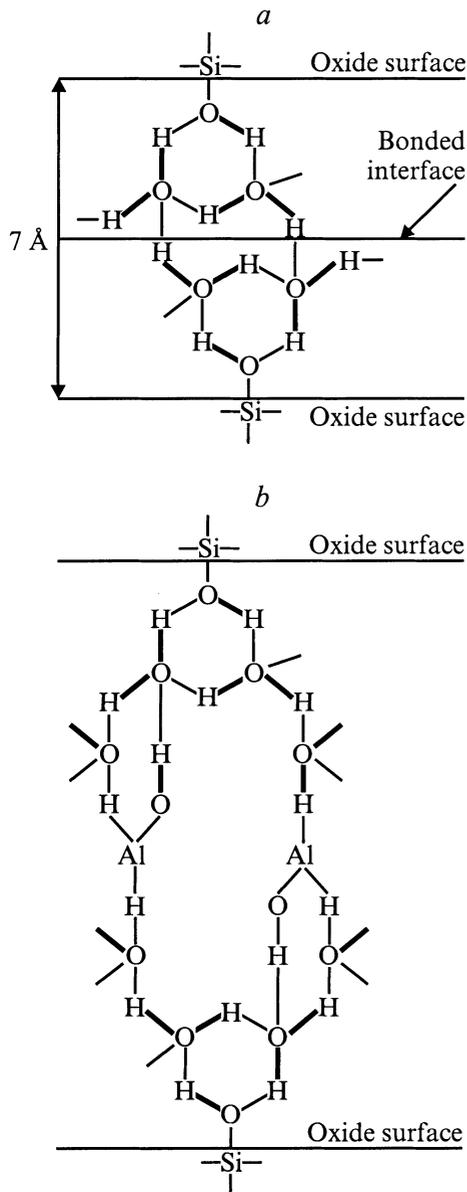


Рис. 7. Модель начального (КТ) этапа процесса прямого сращивания гидрофильных поверхностей пластин кремния, приведенных в контакт, в H₂O (а) и в растворе Al(NO₃)₃ (b).

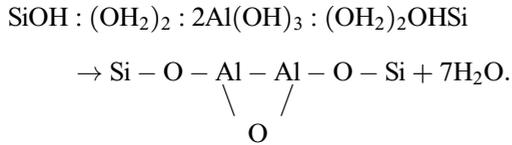
микрошероховатость не превышает 3.5 Å. При повышении температуры в интервале 300–700°C имеет место процесс полимеризации — образования силоксановых Si-O-Si связей и ухода молекул воды из области интерфейса, сопровождающийся сужением зазора между пластинами от 1.6 Å. При дальнейшем нагреве до 1000°C и выше силоксановые связи заменяются на Si-Si ковалентные, а заполнение оставшихся микрополостей происходит за счет диффузии атомов по границе и вязкого течения окисла.

Как показывают результаты проведенного в данной работе исследования, сращивание гидрофильных поверхностей пластин кремния далеко не всегда заканчивается формированием непрерывного интерфейса. Этот факт не следует из физико-химической модели сращивания идеально плоских и гладких поверхностей и может быть объяснен только путем учета реальной структуры поверхности. В [1] было показано, что при сращивании пластин, поверхность которых имеет естественный рельеф синусоидальной формы с периодом R и амплитудой h , формирование непрерывного интерфейса возможно при условии $h < 3.6 (R\gamma/E')^{1/2}$ для случая $R < 2t_w$ (случай, соответствующий условиям нашего эксперимента). Здесь t_w — толщина каждой из пластин, E' — комбинация упругих констант материала и γ — поверхностная энергия. При комнатной температуре величина γ растет вместе с количеством атомов на поверхности пластин, обеспечивающих первоначальный контакт. С ростом температуры увеличение γ обусловлено изменением химической природы связи между атомами — переходом от силанольных связей к силоксановым, которые существенно короче поэтому имеют более короткий радиус действия. Следовательно, возрастание прочности и формирование непрерывной границы сращивания может иметь место лишь там, где осуществился первоначальный КТ контакт, т.е. площадь интерфейса, на который сращивание прошло успешно, практически целиком определяется радиусом действия сил первоначального сцепления.

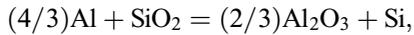
Высокая сплошность интерфейса, полученная при приведении пластин в контакт в водном растворе нитрата алюминия Al(OH₃)₃, по нашему мнению, может быть объяснена увеличением площади первоначального контакта пластин. Благодаря встраиванию Al-OH групп в OH цепочки (рис. 7, b) происходит увеличение длины цепочек и следует ожидать, что первоначальное сцепление имеет место в пределах большей площади, чем при традиционном сращивании (рис. 7, a).

Предполагается, что формирование непрерывного интерфейса в данном случае может протекать следующим образом. При диссоциации молекул алюминиевой соли в водном растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3(\text{NO}_3^-)$ ионы Al^{3+} , взаимодействуя с водой, образуют гидроксид алюминия Al(OH)₃, и далее при комнатной температуре процесс прямого сращивания развивается по схеме, представленной на рис. 7, b.

С повышением температуры водородные связи заменяются на более прочные



Дальнейшее участие атомов Al в процессе сращивания основано, с одной стороны, на его взаимодействии с естественным окислом [10]



приводящим к высвобождению дополнительных атомов кремния, способных участвовать на завершающей стадии процесса сращивания в заполнении микрополостей по

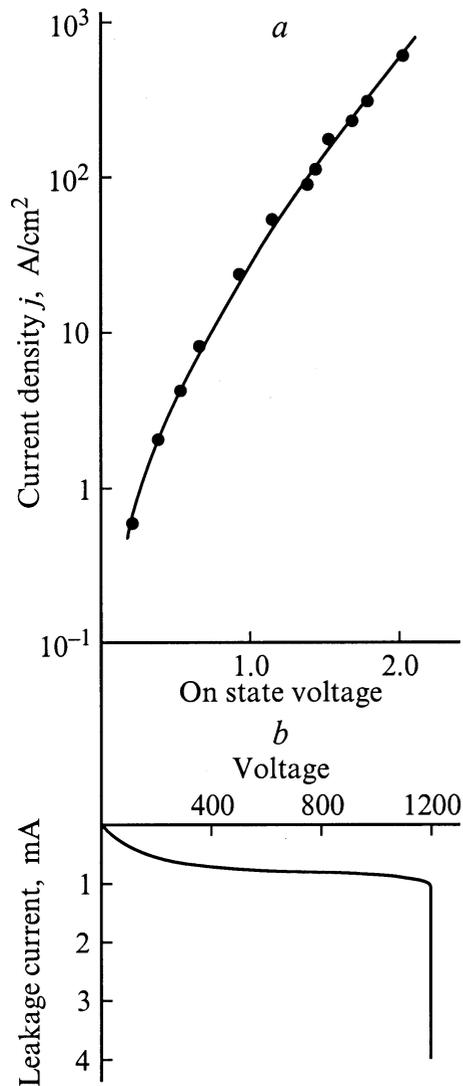


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика p^+n -ПСК диода с рабочей площадью $\sim 12 \text{ cm}^2$. *a* — прямая ветвь, *b* — обратная ветвь.

диффузионному механизму. Кроме того, поскольку энергия Al–Si связи выше, чем Al–Al, внедрение атомов Al в решетку кремния стимулирует процесс самодиффузии последнего и его участие в зарастании микрополостей.

Диффузия алюминия от интерфейса в кремний в процессе высокотемпературной термообработки приводит к образованию pn -перехода в n -кремнии. На рис. 8 представлена вольт-амперная характеристика p^+n -ПСК диода с предварительным соединением пластин в 0.5%-ном водном растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Благодаря глубокой диффузии алюминия в толщу n -пластины в процессе сращивания качество интерфейса не оказывает влияния на электрофизические параметры диодной структуры, и вольт-амперная характеристика имеет вид, типичный для традиционного диффузионного перехода: в проводящем направлении падение напряжения было равно $\sim 2 \text{ V}$ при плотности тока $\sim 200 \text{ A/cm}^2$. Напряжение пробоя такого диода составляло величину $\sim 1200 \text{ V}$ (рис. 8, *b*), что соответствует напряжению лавинного пробоя кремния при выбранном удельном объемном сопротивлении ($20 \Omega \cdot \text{cm}$).

Заключение

Результаты проведенного исследования показали возможность диффузии атомов Al в полированную поверхность кремния из источника, расположенного на интерфейсе сращиваемых пластин, при высокотемпературной термообработке в окисляющей среде. Присутствие алюминия на интерфейсе сращиваемых пластин приводило к улучшению структурного качества границы раздела. Предполагается, что соединение пластин в водном растворе нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ способствует увеличению площади их первоначального сцепления за счет встраивания Al–OH групп между адсорбированными молекулами воды в цепочки соединения пластин друг с другом. Представляется, что технология формирования диффузионных слоев в едином технологическом цикле с прямым сращиванием кремниевых пластин раскрывает новые возможности при создании полупроводниковых приборов с pn -переходами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-18250).

Список литературы

- [1] Tong Q.-Y., Gösele Ü. Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 297 p.
- [2] Bengtsson S.J. // Electron. Mater. 1992. Vol. 21. N 8. P. 841–862.
- [3] Plöbfl A., Kräuter G. // Mater. Sci. & Eng. 1999. Vol. R25. N 1–2. P. 1–88.
- [4] Maszara W.P., Jiang B.-L., Yamada A. et al. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 1. P. 257–260.

- [5] *Аргунова Т.С., Витман Р.Ф., Грехов И.В.* и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 1953–1962.
- [6] *Argunova T.S., Grekhov I.V., Kostina L.S.* et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. N 12A. P. 62.
- [7] *Грехов И.В., Берман Л.С., Аргунова Т.С.* и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 12. С. 14–18.
- [8] *Bowen D.K., Tanner B.K.* High Resolution X-ray Diffractometry and Topography. Bristol: Taylor & Francis, 1998. 251 p.
- [9] *Stengl R., Tan T., Gösele Ü.* // Jap. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. N 10. P. 1735–1741.
- [10] *Ohring M.* The Material Science and Thin Films. Acad. Press Limited, 1991. 703 p.