

Исследование механизма взаимодействия направленного потока отрицательных частиц газоразрядной плазмы с поверхностью расплава никеля

© В.А. Колпаков,¹ В.В. Подлипов^{1,2}

¹ Самарский государственный аэрокосмический университет им. ак. С.П. Королева (национальный исследовательский университет), 443086 Самара, Россия

² Институт систем обработки изображений РАН, 443001 Самара, Россия
e-mail: podlipovvv@ya.ru

(Поступило в Редакцию 27 марта 2014 г.)

Установлено, что при облучении поверхности расплава никеля структуры никель–кремний отрицательными частицами и электронами газоразрядной плазмы с энергией до 6 keV в приповерхностной области жидкой фазы металла в направлении нормали к поверхности полупроводника возникает градиент пустот атомного размера, называемых „вакансиями“. Приведены аналитические и экспериментальные исследования механизма образования „вакансий“ и механизма формирования ими направленного потока кремния в направлении поверхности расплава. Показано, что в процессе диффузии атомов полупроводника в расплаве происходит экстракция примесных атомов, служащих рекомбинационными центрами, что значительно повысило пробивное напряжение полупроводниковых диодов.

Введение

В качестве токопроводящих элементов и обеспечения способности к пайке и сварке на кремний часто наносят такие металлы как золото, серебро, медь, которые осаждаются на предварительно осажденные барьерные слои нитридов кремния, титана, никеля, которые также выполняют функцию адгезива для упрочнения сцепления указанных пленок с поверхностью полупроводника [1]. Пленки никеля из них обладают наименьшим удельным электрическим сопротивлением. Качество нанесения, плотность, отсутствие пор и прочное взаимопроникновение никеля с кремнием и минимальные внутренние напряжения имеют чрезвычайно важное значение для длительной надежной работы полупроводникового устройства.

Особенностью процесса сплавления металла с поверхностью полупроводника являются высокие скорости и значительный теплоотвод из объема кристалла [2]. Однако, значительная разность в скоростях растворения атомов полупроводника в расплаве и последующей диффузии атомов в его объем препятствуют растворению нового слоя полупроводника. Поэтому для ускорения процесса установления равновесного состояния большое значение имеет увеличение скорости отвода растворенных в расплаве никеля атомов полупроводника из области его приповерхностного слоя.

Если структуру расплава, согласно [3–6], трактовать как сильно растянутое твердое тело, в котором правильное расположение атомов в узлах кристаллической решетки становится неустойчивым, то вблизи температуры плавления образуется около 1% от общего числа узлов кристаллической решетки „локальных разрывов“

атомного размера, исчезающих в одних местах и возникающих в других. Однако это не приводит к разрушению структуры никеля, так как каждый атом расплава, теряя связь с соседними атомами, сохраняет связь со всеми остальными. Поскольку „локальные разрывы“ имеют сферическую форму, то по аналогии с кристаллической решеткой твердого тела подобное нарушение структуры кристаллической решетки расплава можно назвать „вакансией“. Это означает, что отвод атомов кремния из области границы раздела никель–кремний осуществляется по диффузионному механизму, используя в качестве носителя „вакансий“. Отличительным свойством данного механизма перемещения атомов кремния в расплаве является малая скорость, ограничивающая этот процесс. Поэтому в настоящей работе ее стараются увеличить путем придания „вакансиям“ направленного движения в направлении поверхности полупроводника, например, облучением, направленным потоком газоразрядной плазмы [7]. В последнем случае возникает возможность управления параметрами „вакансионного“ механизма путем изменения режима работы газоразрядного устройства [8].

Методика проведения эксперимента

В качестве исходного полупроводника использовали пластины кремния марки КЭФ-32 кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$, диаметром 50 мм и толщиной 0.3 мм, на поверхность которых методом химического осаждения [9] наносили слой контактного материала толщиной 0.004–0.006 мм, в качестве которого использовали химически чистый никель, получаемый из раствора:

никель хлористый — 30–40 г/л, гипофосфит натрия — 10 г/л; алюминий хлористый — 50 г/л; лимонная кислота — 60 г/л. На 1 л раствора добавляли 0.2–0.3 л деионизованной воды, нагревали до 353–368 К, добавляли водный раствор аммиака из расчета 0.0021 на литр раствора и доводили до кипения. Время осаждения никеля на поверхность полупроводника составляло 5 мин. Перед операцией никелирования пластины кремния подвергались травлению в течение 8 мин в растворе HF:H₂O в соотношении 1:4 и промыванию в деионизованной воде с удельным сопротивлением не менее 18 МΩ. Поверхность никеля полученной структуры облучали направленным потоком отрицательных частиц внеэлектродной плазмы с энергией частиц 0.3–6 кэВ, током 0–140 мА и имеющим в сечении форму полоски размерами 5 × 70 мм [8]. Для увеличения эмиссии электронов катод изготавливали из алюминия, а для увеличения равномерности распределения частиц плазмы по энергиям активную область анода изготавливали в виде сетки, выполненной из нержавеющей стали, что значительно снижало ее химическую активность с частицами плазмы, но увеличивало стойкость к температурному нагреву [10]. Рабочим газом служил воздух, откачиваемый до исходных давлений 10⁻⁴–10⁻² Торр. Напуском рабочего газа устанавливали давление 10⁻¹–10⁻² Торр, после чего на электроды газоразрядного устройства подавали высокое напряжение. Неравномерность распределения энергии частиц по сечению потока газоразрядной плазмы была не хуже 98%.

Температура никеля в области облучения определялась микропирометром типа „Проминь“, а его содержание в Si методом взвешивания и рентгеновским микроанализатором MAP-2, величину удельного сопротивления измеряли прибором типа ЦИУС-2, тип проводимости слоев исследуемой структуры по величине и знаку термоЭДС. Характер распределения атомов никеля в кремнии определяли металлографическим анализом поперечных шлифов образцов, выполненных под углом 7°.

Результаты и обсуждение

Средняя скорость теплового движения атомов жидкого металла во много раз меньше скорости электронов и отрицательных ионов в плазме [11], поэтому можно считать, что атом жидкого металла по отношению к электрону и иону будет неподвижен. Тогда среднюю энергию, передаваемую электроном ΔT_e и ионом ΔT_i расплаву, можно определить, используя равенства [8]: для электронов

$$\Delta T_e = \frac{2eUm_e}{M}, \quad (1)$$

для ионов кислорода

$$\Delta T_i = \frac{2eUm_iM}{(m_i + M)^2}, \quad (2)$$

где M — масса атома алюминия, U — ускоряющее напряжение, m_e — масса электрона, m_i — масса иона кислорода.

Подставляя в (1) и (2) $M = 44.82 \cdot 10^{-27}$ кг и $U = 3.6$ кВ, а также массы для электрона $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг и иона кислорода $m_i = 26.5 \cdot 10^{-27}$ кг, получим соответственно $\Delta T_e = 0.23$ эВ и $\Delta T_i = 3.3$ кэВ. Согласно [4,5], энергия активации „вакансий“ в жидких металлах лежит в диапазоне 0.6–0.7 эВ. Из этого следует, что поглощенная расплавом энергия отрицательных ионов способна увеличивать тепловую концентрацию „вакансий“ на $4.63 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^2$ см⁻³. Величина тепловой энергии (кТ), способной перевести никель в жидкую фазу, составляет 0.125 эВ. Если в этом случае возникает около 1% „вакансий“, то при сообщении расплаву $\Delta T_e = 0.23$ эВ эта концентрация, безусловно, также должна повыситься. Таким образом, и электроны создают градиент „вакансий“ в приповерхностном слое расплава. Кроме этого, избыток энергии, сообщаемой электронами расплаву, уменьшает энергию активации „вакансий“, что позволяет увеличить концентрацию „вакансий“, формируемую одним ионом. Образование градиента „вакансий“ в приповерхностном слое жидкого никеля приводит к возникновению их потока (j_v) в направлении поверхности полупроводника. При подходе „вакансий“ к поверхности полупроводника атом кремния занимает ее место, т.е. отрывается от поверхности кристалла. Если к свободному атому кремния подойдет другая „вакансия“, то он может сделать другой шаг в направлении к поверхности расплава. При этом исходная „вакансия“ в расплаве исчезает, заменяясь новой полостью атомных размеров в соседнем положении его кристаллической решетки.

Концентрацию отрицательных частиц потока плазмы, участвующих в бомбардировке поверхности расплава, можно определить, используя равенство [12]

$$N = N_0\psi(x, U_0), \quad (3)$$

где $N_0 = 2J_0/eS$ — количество отрицательных частиц в потоке плазмы, $\psi(x, U_0) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{4}\left(\frac{x}{\rho}\right)^2\right]$ — относительное число отрицательных частиц, поглощенных расплавом.

Электроны с энергией < 10 кэВ поглощаются в очень узком слое расплава [12], причем максимум этого поглощения лежит на некоторой глубине $\delta/2$, равной [13,14]:

$$\delta = 1.15 \cdot 10^{-5} U^{1.35} / \rho, \quad (4)$$

где ρ — плотность жидкого металла. Это означает, что концентрацию отрицательных частиц, поглощенных расплавом, можно записать в следующем виде:

$$N = N_0 \int_0^{\delta/2} \psi(x, U) dx.$$

Путем замены переменной x на $t = \sqrt{\pi} x/2$ приведем интеграл к виду, удобному для вычисления:

$$N = N_0 \left(\frac{\delta}{2} - \frac{2\rho}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\rho\delta/\sqrt{\pi}} \exp(-t^2) dt \right). \quad (5)$$

Используя функцию ошибок $\operatorname{erf} \theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\theta} e^{-t^2} dt$ и подставляя в (5) выражение (4), получим уравнение, описывающее зависимость между концентрацией отрицательных частиц, поглощенных слоем расплава $\delta/2$, и параметрами потока плазмы

$$N = \frac{2J_0}{eS} \left(5.75 \cdot 10^{-6} \frac{U^{1.35}}{\rho} - \rho \operatorname{erf} \frac{1.15 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{\pi}} U^{1.35} \right). \quad (6)$$

Подставляя экспериментальные значения $S = 27 \text{ mm}^2$, $J_0 = 40 \text{ mA}$, $U = 6 \text{ kV}$ и $\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$, получим $N = 0.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$. Эта величина на два порядка больше, чем концентрация „вакансий“ в расплаве при температуре его плавления [15,16]. Следовательно, поглощение расплавом дополнительной энергии потока плазмы может служить источником образования дополнительной концентрации „вакансий“ в слое $\delta/2$. Наличие градиента „вакансий“ и реактивная сила отдачи [17] образуют и соответствующее движение „вакансий“ в направлении поверхности кремния. Если это справедливо, то и атомы кремния, перемещаясь в расплаве по „вакансиям“, должны иметь такое же направление движения. Из этого утверждения следуют два важных вывода: при охлаждении расплава дендритные включения атомов кремния в расплаве также должны иметь направление, близкое к нормали к поверхности кремния; скорость растворения кремния в расплаве должна иметь большее значение, чем в случае чисто теплового поля, а ее численное значение определяться величиной энергии частиц плазмы. Анализ структуры расплава (рис. 1) показывает, что в первом случае в области взаимодействия частиц плазмы с поверхностью расплава (r) большинство дендритных включений имеют действительно расположение, близкое к нормали к поверхности кремния.

Другим отличием расположения дендритных лент является одинаковый угол наклона, свидетельствующий, что их движение в процессе охлаждения осуществляется от одинакового положения. Причем в области приповерхностного пространства дендритные ленты просматриваются особенно четко, и их расположение не может нарушить дендритная лента, пересекающая область r под углом $\sim 45^\circ$, так как возникает, по-видимому, непосредственно в процессе охлаждения расплава. Более того, расположение дендритных лент вне расплава полностью не соответствует их расположению в области r , что служит доказательством действия бомбардировки отрицательных частиц плазмы на структуру расплава.

Для доказательства второго утверждения были проведены исследования характера распределения примесных



Рис. 1. Структура кремния в контактном материале после бомбардировки поверхности расплава отрицательными частицами газоразрядной плазмы (косой шлиф контакта золото–никель–кремний, выполненный под углом 7° , $U = 3.6 \text{ kV}$, $J = 2.8 \text{ mA}$, r — зона действия бомбардировки отрицательных частиц потока газоразрядной плазмы).

атомов в приповерхностной области полупроводникового кристалла, результаты которых представлены на рис. 2.

Анализ данных зависимостей показывает, что растворение кремния происходит только в области r , т.е. полностью определяется механизмом бомбардировки поверхности расплава частицами газоразрядной плазмы. Причем на глубине $h_1 = 18 \mu\text{m}$ размер основания параболического участка концентрационного профиля равен 4 mm , что хорошо соответствует размерам ширины сечения плазменного потока (5 mm).

В работах [18,19] показано, что распределение концентрации частиц плазмы по сечению потока имеет параболическую форму, как и концентрационный профиль,

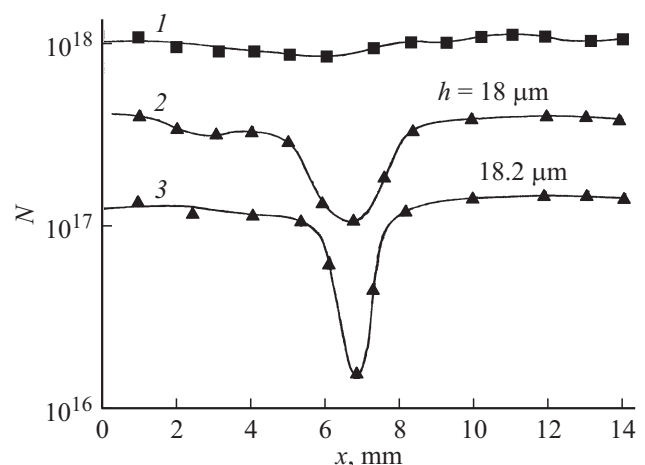


Рис. 2. Распределение концентрации алюминия в полупроводниковой структуре N_{Ni} ; 1 — до бомбардировки частицами плазмы, 2, 3 — после бомбардировки частицами плазмы ($U = 6 \text{ keV}$, $J_0 = 40 \text{ mA}$, $T = 1173 \text{ K}$) на глубине залегания слоя, легированного атомами никеля $h_1 = 18 \mu\text{m}$ и $h_2 = 18.2 \mu\text{m}$ соответственно.

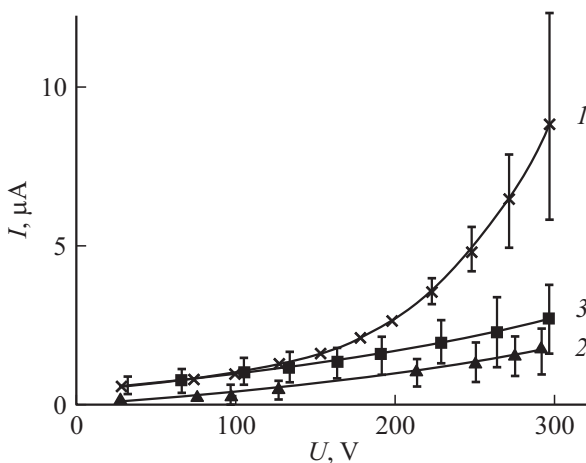


Рис. 3. Обратная ветвь вольт-амперной характеристики полупроводниковых диодов: 1 — типа ВБГ-1А, 2 — типа ВА-20, 3 — с контактами, изготовленными по элионной технологии.

представленный на рис. 2. Однако кривая 2 определяется и концентрацией „вакансий“, т.е. распределением энергии частиц плазмы по сечению ее потока. Таким образом, концентрационный профиль формируется двумя параметрами потока плазмы: распределением концентрации атомов примеси и энергией частиц плазмы. На значительное влияние энергии частиц плазмы на формирование концентрационного профиля указывает и кривая 3, имеющая большую высоту по сравнению с кривой 2 и параболическая форма которой резко сужается в направлении оси симметрии, т.е. сужается в области с максимальной энергией частиц плазмы. Это убедительно доказывает выводы, приведенные выше.

Внедрение примесных атомов в кристаллическую решетку приводит к образованию механических напряжений, ослабляющих их связь с соседними атомами. При взаимодействии примесных атомов приповерхностного слоя с потоком „вакансий“, они в первую очередь уходят в расплав, уменьшая проводимость приповерхностного слоя кристалла, что хорошо видно на концентрационных профилях 2 и 3 (рис. 2). Очевидно, что вместе с атомами никеля из области взаимодействия потока „вакансий“ с поверхностью кремния удаляются и имеющиеся там атомы Si, O₂, Au, а также структурные дефекты типа дислокации, являющиеся эффективными центрами рекомбинации. Это, безусловно, должно привести к снижению величины обратного тока $p-n$ -перехода, что и отражено на рис. 3.

Как видно из рис. 3, величина обратного тока у приборов, контакты к которым изготовлены по элионной технологии, не хуже чем у полупроводниковых вентилях типа ВА-20 и значительно повышается по сравнению с вентилями типа ВБГ-1А. Однако разброс параметров у приборов, изготовленных с помощью предлагаемой технологии, меньше, чем у приборов ВБГ-1А и ВА-20.

Таким образом, поток газоразрядной плазмы может быть использован в реальном производстве полупроводниковых диодов средней мощности.

Работа выполнена при поддержке грантов президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-7414.2010.9 и молодых российских ученых — докторов наук МД-1041.2011.2 и РФФИ (проект № 12-07-33-018).

Список литературы

- [1] Воробьева Т.Н., Кобец А.В., Рева О.В., Врублевская О.Н. // Сб. статей: Свиридовские чтения. Вып. 7. Минск: Изд-во БГУ, 2011. С. 34–43.
- [2] Березкин В.В., Паламарчук В.И., Кизилов В.Д. // Межвед. научн. сб. Диэлектрики и полупроводники. Киев: Лыбидь (1977). Вып. 11. С. 32–39.
- [3] Steuart G.W. // J. Chem. Phys. 1934. Vol. 2. P. 417–425.
- [4] Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиздат, 1961. 80 с.
- [5] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 380–381, 390.
- [6] Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Наука, 1972. 250 с.
- [7] Колпаков А.И., Колпаков В.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 15. С. 58–65.
- [8] Комов А.Н., Колпаков А.И., Рафаевич Б.Д. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 1. С. 253–255.
- [9] Курносоев А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.
- [10] Казанский Н.Л., Колпаков В.А. Формирование оптического микрорельефа во внеэлектродной плазме высоковольтного газового разряда. М.: Радио и связь, 2009. С. 31.
- [11] Вавилов В.С., Киев А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
- [12] Валиев К.А., Раков В.А. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1984. 350 с.
- [13] Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. С. 175–180.
- [14] Вавилов В.С., Киев А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. С. 89–97, 259–268, 302–308, 323–325.
- [15] Попов В.К. // Физика и химия обработки материалов. 1976. № 4. С. 11–24.
- [16] Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. М.: Машиностроение, 1978. С. 14, 15.
- [17] Деркач В.П., Корсунский В.М., Сидоренко С.Л. // Физика и химия обработки материалов. 1970. № 4. С. 25–28.
- [18] Колпаков В.П., Колпаков А.И., Подлипнов В.В. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 4. С. 41–46.
- [19] Kazanskiy N.L., Kolpakov V.A., Podlipnov V.V. // Vacuum. 2014. Vol. 101. P. 291–297.