

Электролитическое анодирование кремния, карбида и нитрида кремния для целей нанотехнологии (обзор)

А. Махаринец¹, Л. Милешко, д. т. н.²

УДК 621.3 | ВАК 2.2.2

Применение в электронике анодных оксидных пленок (АОП) нанометровой толщины – научное направление, способное успешно развиваться в будущем [1]. В статье представлен анализ технологий формирования нанометровых АОП методом электролитического анодирования кремния, карбида и нитрида кремния, а также приведены примеры использования таких технологий в микро- и нанoeлектронике.

Большой вклад в развитие применения АОП в электронике внесли ученые: P. F. Schmidt, W. Michel, E. F. Duffek, C. E. Mylroie, E. A. Benjamini, E. E. Duffek, D. R. Wonsidler, M. Croset, С. П. Маминава, Л. Л. Одынец, Т. V. Tripp, С. J. Dell’oca, В. П. Благих, С. О. Изидинов, А. П. Блохина, Н. Г. Камыса, М. Vértesy, G. Restelli, A. Ostidich, A. Managa, Я. А. Угай, В. З. Анохин, Л. Н. Владимирова, Л. А. Малевская, А. И. Анохина, А. Я. Шаталов, П. П. Коноров, В. Я. Урицкий, В. А. Мельницкий, В. А. Лабуннов, Л. В. Кожитов, И. Л. Баранов, Ю. Д. Чистяков, И. Н. Со рокин и др. [2].

Впервые АОП нанометровой толщины для диффузии фосфора в кремний были получены в 1974 году Л. П. Милешко с соавторами в электролите на основе этиленгликоля [3].

Из зависимости [3, рис. 1] толщины оксидной пленки от напряжения формирования в 10%-ном фосфатном электролите следует, что прирост толщины оксида на 1 В формирующего напряжения приблизительно равен 0,5 нм/В.

Поэтому следует особо отметить, что среди известных способов получения оксидных пленок на поверхности полупроводников электролитическое анодирование дает уникальную возможность контролировать по величине напряжения формирования толщину растущего слоя оксида с нанометровой точностью непосредственно в ходе протекания процесса (in situ).

О возможности применения фосфатных АОП нанометровой толщины для изготовления МОП-транзисторов сообщалось еще в 1976 году [4].

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с повышением толщины фосфатных АОП δ от 43 до 160 нм поверхностная концентрация фосфора N_{sp} и глубина залегания р-п-перехода X_{jp} соответственно возрастают от $6,2 \cdot 10^{19}$ до $2,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и от 1,3 до 1,7 мкм, а поверхностное сопротивление R_{sp} снижается от 42 до 11,7 Ом/кв, при этом наибольшее относительное изменение параметров происходит до $\delta = 80$ нм, при которой $N_{sp} = 2,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $R_{sp} = 15,6$ Ом/кв, $X_{jp} = 1,4$ мкм [1, с. 147]. В случае диффузии бора из боратных АОП [1, с. 147] при увеличении их толщины от 41 до 175 нм, поверхностная концентрация бора N_{sb} и X_{jb} повышаются от $8,3 \cdot 10^{17}$ до $3,7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и от 2,7 до 3,3 мкм соответственно, R_{sb} – уменьшается от 540 до 180 Ом/кв, а сильное воздействие δ на параметры легированных слоев наблюдается до $\delta = 110$ нм, для которой $N_{sb} = 3,3 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $R_{sb} = 215$ Ом/кв, $X_{jb} = 3,1$ мкм.

Уменьшение степени воздействия толщины легированных АОП на N_{sp} и N_{sb} по мере ее увеличения вероятно обусловлено снижением относительных потерь диффундирующих примесей на испарение во внешнюю среду.

Целью настоящей работы является краткий анализ технологических возможностей процессов формирования нанометровых пленок диоксида кремния методом электролитического анодирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые В. П. Благих исследовал диффузионным методом распределение концентрации легирующего элемента в анодном SiO₂ [5]. Этот метод был использован нами в работах [6–8].

Исходные наноструктуры – термические оксидные пленки (ТОП) толщиной 80 нм – создавали термическим окислением кремния р- и п-типа с удельным сопротивлением соответственно 1 и 15 Ом·см, в потоке сухого кислорода при температуре 1423 К [6].

¹ Индивидуальный предприниматель, программист, mavcreator@mail.ru.

² Академик РАН, НКБ «МИУС» ЮФУ, инженер, milesko.leon@yandex.ru.

Толщина пленок измерялась при длине волны света 541 нм при помощи ненулевой методики на эллипсометре Э-3. Разрешающая способность была не хуже 1–2 нм со степенью надежности 0,95.

Конверсию ТОП в АОП осуществляли при плотности тока 10 мА/см² в электролитах на основе тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС):

- боратном (1,5 М Н₃ВО₃ + 0,04 М NH₄NO₃ + ТГФС);
- фосфатном (1,5 М Н₃РО₄ + 0,04 М NH₄NO₃ + ТГФС).

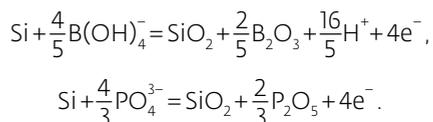
Средняя скорость прироста ТОП до АОП толщиной 106 и 102 нм составляла 0,072 и 0,092 нм/с соответственно, то есть в фосфатном электролите в 1,3 раза выше, чем в боратном.

Исходные АОП кремния [7] получали в электролите без добавок борной и ортофосфорной кислот.

В боратном электролите реанодирование АОП толщиной 101–109 нм протекало со скоростью, превышающей в 1,25 раза скорость роста исходной пленки.

В фосфатном электролите реанодирование АОП толщиной 85–88 нм происходило со скоростью в 2,7 раза выше, чем образование исходной пленки.

Увеличение скорости роста АОП в процессе повторно-анодирования может быть вызвано образованием дополнительного количества диоксида кремния в соответствии с парциальными анодными реакциями:

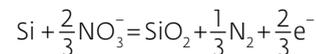


В работе [9] рассмотрены механизмы гальваностатического образования АОП на карбиде кремния в электролитах с добавками воды, азотной и ортофосфорной или ортоборной кислот в этиленгликоле. Перспективно применение АОП SiC в качестве просветляющих покрытий светодиодов.

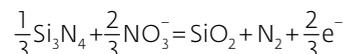
Пленки нитрида кремния толщиной 77 нм [10, 11] получали путем азотирования силана аммиаком при температуре 1323 К в потоке водорода.

Электролитическое анодирование при плотностях тока 100–300 А/м² осуществляли в электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными кварцевой мембраной анодным и катодным пространствами, размещенной в вытяжном шкафу при комнатной температуре. Объем электролита составлял 75 мл (этиленгликоль с добавками 0,04 М азотной кислоты и 0,1 М воды), расстояние между анодом и платиновым катодом (2×10 мм) равнялось 2 см, между анодом и вспомогательным электродом (насыщенный каломельный электрод) – 0,5 см. После полного прокисления пленки нитрида кремния скорость последующего анодирования кремния при плотностях тока выше 150 А/м² превышает скорость анодного окисления нитрида кремния.

Это хорошо согласуется с тем фактом, что изменение энергии Гиббса для реакции:



составляет 767,1 кДж / моль, а для реакции:



составляет 552,9 кДж/ моль, то есть в 1,4 раза меньше.

Рассмотрим некоторые примеры использования электролитического анодирования наноструктур в микро- и нанoeлектронной технологиях [1, 12].

Последовательность операций заключается в следующем:

- анодирование термического диоксида кремния;
- формирование р-п-перехода диффузией примеси из легированных АОП (ЛАОП);
- травление ЛАОП в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

Основные стадии технологического маршрута создания диодной структуры многодиодной матрицы, используя диффузию бора или фосфора из анодированной нанометровой пленки Si₃N₄, приведены ниже:

- вскрытие диодных окон;
- осаждение пленки Si₃N₄;
- конверсия Si₃N₄ в ЛАОП и формирование р-п-перехода диффузией примеси из нее в кремний;
- травление ЛАОП в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

При употреблении в качестве твердого диффузанта анодноокисленных пленок нитрида кремния, нелегированных АОП и термического диоксида кремния возможно вскрытие контактных окон после диффузии, без фоторезистивной маски, за счет более высокой скорости травления ЛАОП, чем маскирующего покрытия. Это позволяет исключить одну фотолитографическую операцию при изготовлении диодных структур фотодиодных матриц.

Рассмотренные технологические возможности процессов диффузионного легирования кремния с применением АОП в качестве твердого диффузанта открывают перспективы упрощения технологии изготовления ряда современных полупроводниковых приборов, в том числе кремниевых микросхем на взаимодополняющих МОП-транзисторах (КМОПИС) и многодиодных матриц. Для реализации могут быть использованы маршрутные технологии изготовления этих структур, основные стадии которых приведены в [12].

Предпочтение должно отдаваться электролитам с меньшими значениями критерия потенциальной экологической опасности (КПЭОЭ), имеющими более высокую степень обеспечения экологической безопасности.

Ориентировочная зависимость степени обеспечения экологической безопасности от величины КПЭОЭ·10⁻⁵: очень высокая ($\leq 0,010$); высокая (0,01–0,020); средняя (0,201–0,40); низкая (0,401–1,000); очень низкая (более 1,001) [13].

Для увеличения степени обеспечения экологической безопасности перспективным считается употреблять в качестве компонентов электролитов лимонную кислоту, а для получения легированных АОП кремния – малоподобные вещества, например, такие как соли аммония, в их числе – аммофос в фосфатных электролитах [14].

* * *

Таким образом, охарактеризованы технологические возможности создания наноструктур «анодный диоксид кремния – кремний (карбид кремния)» с применением электролитического анодирования нанометровых термических и анодных оксидных пленок, карбида кремния и пленок нитрида кремния.

Отмечена высокая точность контроля толщины анодных оксидных пленок в процессе их роста (*in situ*) по величине формирующего напряжения. Прирост толщины оксида на 1 В формирующего напряжения приблизительно равен 0,5 нм/В.

Процессы электролитического анодирования проводятся под вытяжкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Милешко Л. П.** Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах: монография / 3 изд., перераб. и доп. Ростов н/Д; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. 213 с.
2. **Милешко Л. П.** Общая теория анодного окисления кремния и его соединений (аналитический обзор) // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 4. С. 15–24.
3. **Бредихин И. С., Милешко Л. П., Сеченов Д. А., Харин А. Н., Чистяков Ю. Д.** Диффузия фосфора в кремний из оксидной пленки, сформированной электролитическим анодированием // В сб.: Активируемые процессы технологии микроэлектроники. Межвузовский тематический научный сборник. Таганрогский радиотехнический институт им. В. Д. Калмыкова. Таганрог, 1976. С. 110–116.
4. **Бредихин И. С., Волкова Т. А., Милешко Л. П., Палиенко А. Н., Чистяков Ю. Д.** Применение анодных окисных пленок, легированных фосфором, для изготовления МОП-транзисторов // В сб.: Активируемые процессы технологии микроэлектроники. Межвузовский тематический научный сборник. Таганрогский радиотехнический институт им. В. Д. Калмыкова. Таганрог, 1976. С. 206–209.
5. **Благих В. П.** Распределение концентрации легирующего элемента в анодном окисле SiO₂ // В сб.: Твердотельная электроника. Воронеж: ВГУ, 1973. С. 33–36.
6. **Милешко Л. П.** Анодное электролитическое легирование термических оксидных пленок // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 6. С. 55–59.
7. **Милешко Л. П., Авдеев С. П.** Реанодирование анодных оксидных пленок в легирующих электролитах // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 4. С. 61–63.
8. **Милешко Л. П.** Анодное окисление кремния и нитрида кремния для целей нанотехнологии // В сб.: Современные электрохимические технологии и оборудование. Материалы Международной научно-технической конференции. Минск, 2021. С. 293–295.
9. **Махаринец А. В.** Анодное окисление карбида кремния в нитратно-фосфатных и нитратно-боратных электролитах на основе этиленгликоля // Естественные науки. 2014. № 3 (48). С. 119–126.
10. **Милешко Л. П., Варзарев Ю. Н.** Анодное окисление пленок Si₃N₄ на кремнии в боратных и фосфатных электролитах на основе этиленгликоля // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 3. С. 38–44.
11. **Махаринец А. В., Милешко Л. П., Варзарев Ю. Н.** Особенности кинетики и механизмов анодирования наноструктур Si₃N₄–Si в легирующих электролитах // В сб.: Модернизация современной науки: новые реалии и проблемы современных исследований в России и мире. Материалы конференции, 2015. С. 45–49.
12. **Милешко Л. П.** Применение легированных анодных оксидных пленок в технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем // Электронная промышленность. 2004. № 4. С. 160–161.
13. **Милешко Л. П., Камышева А. С., Золотухина Н. А.** Оценка степени обеспечения экологической безопасности технологических процессов анодного окисления алюминия и его сплавов // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22, № 4. С. 58–59.
14. **Милашич В. А., Милешко Л. П.** Перспективы экологической модернизации технологических процессов анодного окисления кремния и его соединений // В сб.: Инновационные материалы и технологии – 2020. Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Белорусский государственный технологический университет. Минск, 2020. С. 436–439.

ООО
СМП



ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН
www.SMD.ru

электронные компоненты
для поверхностного монтажа

НОВОЕ В ПРОГРАММЕ ПОСТАВОК

- Разборные металлические EMI SMD экраны
- Кварцевые генераторы 0532 на частоты до 125 МГц

Москва, Ленинградский пр., 80 к. 32, e-mail: sale@smp.ru
Тел.: (495) 158-7396, (495) 943-6244, (495) 943-8780



САМОЕ ПОСЕЩАЕМОЕ ОТРАСЛЕВОЕ
МЕРОПРИЯТИЕ СЕВЕРО-ЗАПАДА
РОССИИ!*

XXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
РАДИОЭЛЕКТРОНИКА
& ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

18-20
ОКТАБРЯ
2023

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
КВЦ ЭКСПОФОРУМ



*Выставку 2022 года
посетили 7964 специалиста



www.radelexpo.ru
(812) 718-35-37