

УДК 621.383.4, 681.786, 681.787

ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ СЛОЁВ CdTe И ZnTe НА ФОРМУ ПОДЛОЖЕК GaAs

© А. Р. Новоселов¹, Н. Н. Михайлов², Р. В. Менщиков²,
П. А. Алдохин¹, А. Е. Маточкин³

¹Новосибирский филиал Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
«Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники»,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 2/1

²Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

³Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: novoselov@isp.nsc.ru, matochkin@iae.nsk.su

Выяснено влияние на форму приборных пластин (ПП) GaAs формирования тонких слоёв CdTe и ZnTe. При формировании тонких буферных слоёв ZnTe (толщиной 20–300 нм) и CdTe (5–7 мкм) на ПП GaAs (толщиной ~420 мкм) их изгиб увеличивался более чем на 1 мкм. Найдено технологическое решение уменьшения изгиба приборных пластин GaAs более чем на 1 мкм после формирования тонких слоёв (CdTe и ZnTe), после технологического отжига при температуре 600 °С в высоком вакууме осуществляется медленное остывание образца (со скоростью 0,5 град/мин) в течение 11 ч.

Ключевые слова: GaAs, CdTe, ZnTe, приборные пластины, ИК-фотоприёмники.

DOI: 10.15372/AUT20250110

EDN: FEDFGH

Введение. В [1] представлены результаты исследования формы поверхности приборных пластин (ПП) и микросхем: кремниевых мультиплексоров и матриц фоточувствительных элементов дальнего инфракрасного (ИК) диапазона (в плёнках кадмий—ртуть—теллур (КРТ), выращенных на подложках GaAs), а также собранных из них гибридных (по технологии flip-chip) ИК-фотоприёмников. Все исследованные образцы имели неплоские формы поверхности. Известно, что в зависимости от уровня искривления гибридных ИК-фотоприёмников частичное разрушение связей в них возникает при разном количестве циклов охлаждения до рабочих температур (77 К)[2]. Таким образом, неплоские формы поверхности гибридных ИК-фотоприёмников существенно ограничивают их эксплуатационные характеристики.

Упругие напряжения в полупроводниковых материалах возникают на стадии формирования слитка. Причиной являются дефекты кристаллической структуры: дислокации, вакансии, включения сторонних атомов и т. п. [3]. Эти дефекты — концентраторы внутренних локальных напряжений. Последующее разрезание слитка на приборные пластины дополнительно вызывает возникновение в приповерхностных слоях новых дефектов кристаллической структуры. Фрагмент приповерхностного слоя ПП схематично изображён на рис. 1. Удаление повреждённого слоя осуществляется шлифованием и последующим полированием поверхности ПП [4]. Для ПП с разным качеством удаления повреждённых слоёв характерен изгиб пластины [1].

Легирование ПП (внедрение атомов других материалов в объём полупроводника) и формирование на их поверхности тонких слоёв других материалов (окисление, эпитаксия, металлизация) также вносят механические напряжения в поверхностный слой [3].

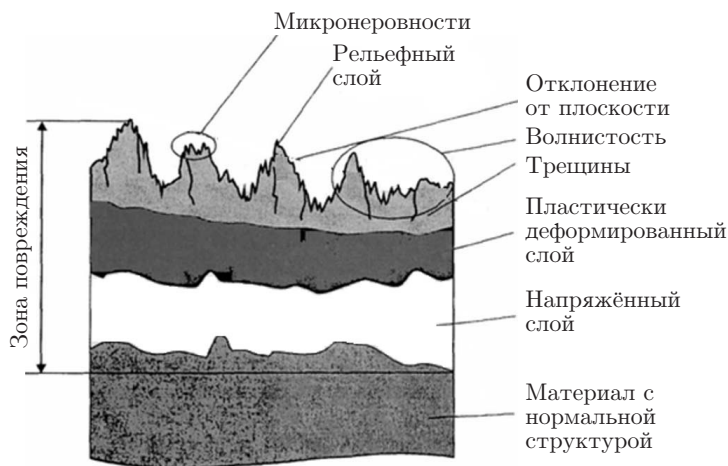


Рис. 1. Схематичный рисунок части приповерхностного слоя ПП после разрезания слитка алмазными дисками. Показана структура нарушений в полупроводниковом материале

До изготовления фотоприёмников, чувствительных в ИК-спектральном диапазоне, на основе твёрдых растворов теллурида кадмия и ртути различного состава, которые выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs, необходимо согласовать параметры кристаллических решёток GaAs и КРТ. Для этого выращивают буферные слои ZnTe (толщиной около 20–300 нм) и CdTe (5–7 мкм) [5]. Влияние тонких буферных слоёв на изменение формы ПП не исследовано, но авторы [6] считают, что тонкие плёнки не способны изменить форму поверхности, так как деформацию ПП определяет наиболее толстый и твёрдый слой подложки. При этом уровень напряжения в тонких плёнках σ_R в соответствии с формулой Стони определяется как

$$\sigma_R = E_s h_s^2 / 6 R h_f,$$

где h_f — толщина плёнки, h_s — толщина подложки, E_s — модуль Юнга материала подложки, R — радиус кривизны изогнутой подложки при нанесении покрытия на пробную тонкую подложку.

Толстые плёнки уже способны вызвать изгиб подложек [7]. Величина прогиба определяется толщинами и модулями упругости слоёв покрытия и подложки.

Известно, что для устранения упругих напряжений (после механической деформации) в металлических пластинах применяют отжиги [8]. При этом достигаются значительные снижения уровней внутренних упругих напряжений, где температура, время выдержки и скорости нагрева и охлаждения являются важными параметрами. Многочисленные исследования влияния отжигов на изменение напряжений в полупроводниковых материалах [9, 10] не дают чётких рекомендаций по устранению упругих напряжений в ПП.

Цель работы — с помощью интерференционного метода контроля выяснить влияние на форму поверхности приборных пластин GaAs технологической операции формирования буферных слоёв CdTe и ZnTe. Для этого исследовано влияние на форму поверхности ПП предварительных технологических операций до и после формирования буферных слоёв и влияние времени остывания приборных пластин GaAs после технологических отжигов.

Методика.

Подготовка образцов. Методика изменения периода кристаллической решётки приборных пластин GaAs формированием тонких буферных слоёв CdTe и ZnTe представлена в [5]. Подготовительный этап на ПП GaAs (013) состоял в следующем:

1. Химическая очистка поверхности в органических растворителях, травление в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, промывка в деионизированной воде, пассивация поверхности As при кипячении в растворе HCl /изопропанол.

2. Первичный отжиг в сверхвысоком вакууме. Линейный нагрев от комнатной температуры до $\sim 325^\circ\text{C}$ со скоростью 1,5–1,6 град/с. Выдержка 30 мин при этой температуре. Далее нагрев с той же скоростью до температуры $\sim 560\text{--}580^\circ\text{C}$ и выдержка 5–10 мин при этой же температуре в потоке мышьяка. Затем следует радиационное охлаждение в сверхвысоком вакууме до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$ в течение 25–30 мин.

3. Формирование молекулярно-лучевой эпитаксией слоёв ZnTe толщиной 20–300 нм (температура $280\text{--}300^\circ\text{C}$) и CdTe толщиной 5–7 мкм при этой же температуре.

4. Радиационное охлаждение в вакууме до 200°C за 25–30 мин.

Требования к чистоте поверхности ПП не позволяют исследовать их форму в грязной среде до и после каждой технологической операции. Поэтому методика исследования формы поверхности состоит в следующем. Взяты девять ПП GaAs из разных партий. После каждой технологической операции часть ПП изымалась из технологического цикла и исследовалась их форма интерференционным методом. Образцы в количестве 2 шт., которые прошли все этапы формирования буферных слоёв CdTe и ZnTe , после исследования формы поверхности подвергались процедуре стравливания буферных слоёв и повторному исследованию формы поверхности. Для послойного стравливания буферных слоёв с КРТ использован 1 %-ный состав V_2+HBr , скорость травления составляла 5 мкм/с. После травления качество поверхности КРТ позволяло применить интерференционный метод для исследования формы поверхности ПП.

Интерференционный метод. Измерение и вычисление величины искривления формы поверхности ПП. Исследование формы поверхности ПП осуществлено с помощью интерферометра «ФТИ-100 PS» (ЦКП Института автоматики и электрометрии СО РАН) с применением юстируемого поворотного зеркала для минимизации искажений объектной волны. Применение поворотного зеркала позволяло исследовать форму поверхности ПП без закрепления, деформирующего исследуемый образец. Подробное описание методики исследования формы поверхности ПП изложено в [1]. Интерференционный метод имеет точность вычисления в выбранной области порядка 3 нм, а максимально возможное отклонение от плоскости (плоского эталона) составляет около 6 мкм.

К сожалению, неровности на краю поверхностей исследуемых образцов относительно плоскости, где свободно лежит ПП, превышают возможности интерференционного метода, поскольку происходят срыв интерференционной картины и потеря локальной информации, поэтому область исследования меньше размеров ПП. В этой области по двум взаимно перпендикулярным направлениям (по линиям проходящих через центр области исследования) измерялись текущие значения высот образца в условных единицах (рис. 2, пиковые значения по осям X и Y — PV_x , PV_y) в зависимости от номера пиксела регистрирующей камеры. Сохранённые в табличной форме измеренные значения пересчитывались в программе Matcad относительно минимального уровня. Из-за того, что ПП лежит на плоскости, которая является началом отсчёта, минимальные значения PV_x , PV_y не соответствуют нулевому уровню. В то же время параметр $PV_{\max}$ отражает реальную величину прогиба ПП. Поэтому вычислялась разность между измеренным уровнем $PV_{\max}$ и текущими значениями PV_x , PV_y в относительных единицах. После этого полученные значения умножением на длину волны лазерного излучения (0,6328 мкм) преобразовывались в мкм (обозначены далее как PV_x^* , PV_y^*).

Технологическое решение отпуска упругих напряжений после первичного отжига. Исследована форма поверхности ПП GaAs после первичного отжига и радиационного охлаждения в сверхвысоком вакууме (нагрева до температуры 600°C и радиационного

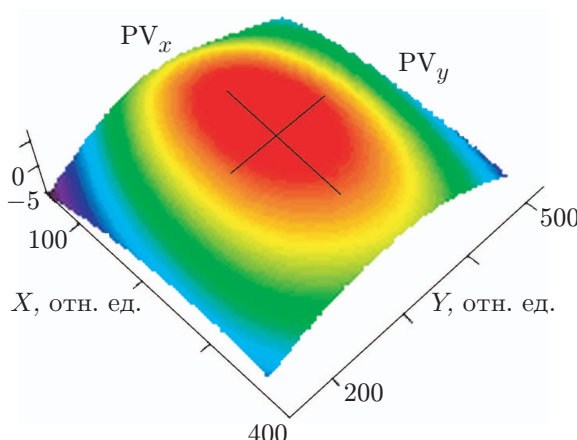


Рис. 2. Один из вариантов формы ПП, вычисленный на основе данных, которые получены интерференционным методом. Рисунок представлен для пояснения измерения пиковых значений по осям X и Y — PV_x , PV_y соответственно

охлаждения за 60 мин) интерференционным методом. Для выяснения достаточности времени охлаждения для релаксации всех процессов в ПП выполнен следующий эксперимент. Повторно проведён отжиг с нагревом до температуры 600 °С, и увеличено время радиационного охлаждения в высоком вакууме до 11 ч (постепенное линейное остывание по программе со скоростью 0,5 град/мин). Повторно исследована форма поверхности с увеличенным временем радиационного охлаждения.

Результаты исследования и обсуждение. Изгиб поверхности ПП GaAs после подготовительных этапов (химическое травление поверхности, отжиг и формирование слоёв CdTe и ZnTe) представлен на рис. 3: 1 — четыре исходных ПП; 2 — после химической подготовки поверхности, первичного отжига и стандартного радиационного охлаждения; 3 — после химической подготовки поверхности, первичного отжига, формирования буферных слоёв CdTe и ZnTe и стандартного радиационного охлаждения (ПП № 8 и 9).

Выборка из девяти ПП GaAs демонстрирует тенденцию, что отжижки со стандартным радиационным охлаждением уменьшают изгиб их поверхности.

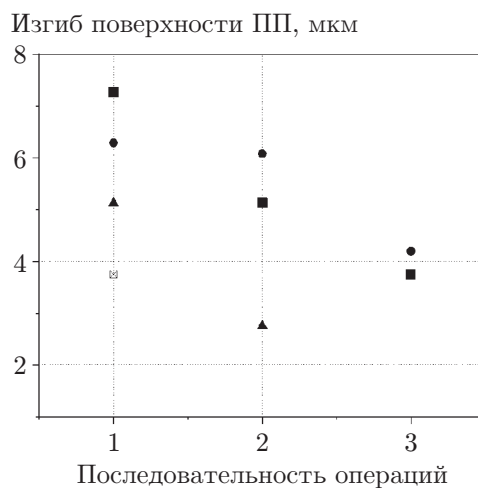


Рис. 3. Величина изгиба поверхностей ПП GaAs до и после проведения технологических операций формирования слоёв CdTe и ZnTe

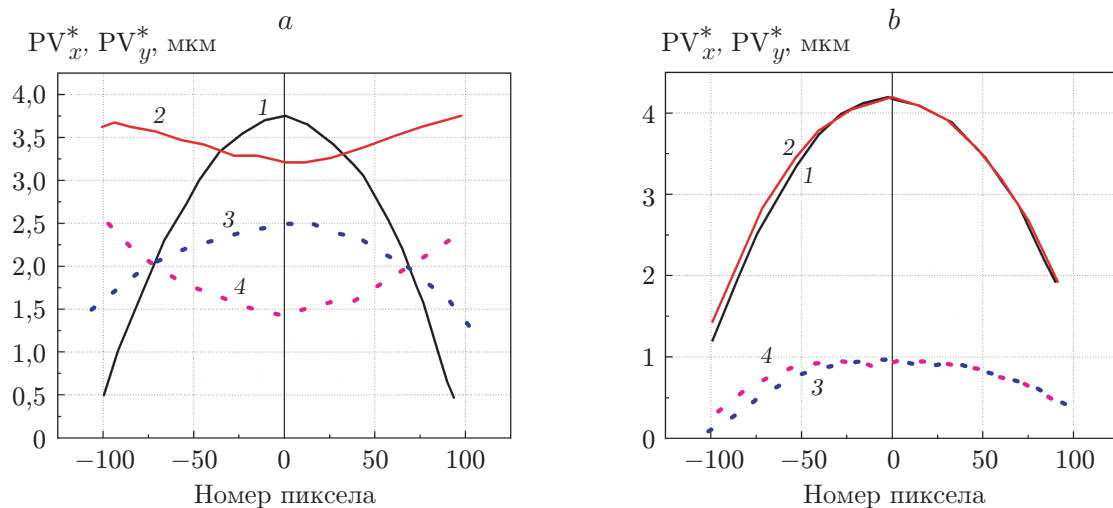


Рис. 4. Вычисленная форма поверхности ПП GaAs по центральным линиям осей X (a) и Y (b) образцов № 8 и 9 до и после химического травления слоёв CdTe и ZnTe. Обозначения: кривая 1 — X с буферным слоем, кривая 2 — Y с буферным слоем, кривая 3 — X без буферного слоя, кривая 4 — Y без буферного слоя

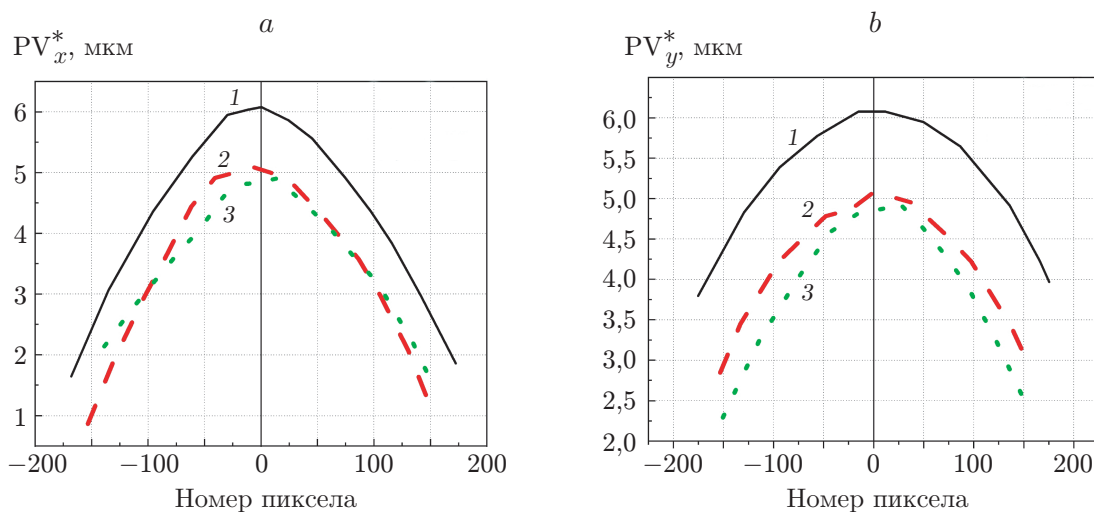


Рис. 5. Вычисленная форма поверхности ПП GaAs по центральным линиям осей X (a) и Y (b) после стандартного нагрева и охлаждения ПП (первичного отжига), обозначенного как исходный после предлагаемого варианта: стандартного нагрева и медленного постепенного охлаждения (кривая 1) и повторного отжига-охлаждения по предлагаемому варианту (кривая 2). Обозначения: кривая 1 — исходная, кривая 2 — отжиг 1, кривая 3 — отжиг 2

На рис. 4 представлены в графической форме изгибы поверхностей двух ПП GaAs по координатным осям X и Y с буферными слоями CdTe и ZnTe и после их травливания. Форма поверхности после травливания слоёв CdTe и ZnTe не изменилась, но изгиб поверхностей ПП уменьшился: первый образец по оси X на 1,26 мкм и по Y на 1,75 мкм, второй образец по осям X и Y на 3,23 мкм.

На рис. 5 представлен результат исследования формы поверхности ПП после первичного отжига при 600 °С в высоком вакууме и радиационного охлаждения за 60 мин до температуры менее 100 °С (обозначен как исходная кривой 1), отжига и медленного охлаждения в течение 11 ч (кривая 2) и повторного отжига с медленным охлаждением (кривая 3).

В соответствии с рис. 5 радиационного охлаждения ПП в вакууме в течение 60 мин не достаточно для релаксации всех процессов, так как при повторном отжиге-охлаждении форма ПП изменилась. Времени при медленном охлаждении за 11 ч вполне достаточно для релаксации всех процессов в ПП, при повторном цикле отжиг — медленное охлаждение форма поверхности не изменилась.

Заключение. Исследованные ПП GaAs имели широкий диапазон искривления формы поверхностей — как выпуклой, так и вогнутой. Наилучший образец 4 имел прогиб поверхности около 2 мкм.

Последующие подготовительные технологические операции травления и отжиг образцов с небольшим изгибом поверхности не приводили к существенным изменениям формы поверхности, несмотря на то что отжиг ПП GaAs происходил при температурах 0,47 $T_{пл}$ [8] (начала области температур рекристаллизации материала, характеризующихся полным восстановлением механических свойств материала до недеформированного состояния).

Формирование тонких буферных слоёв ZnTe (толщиной 20–300 нм) и CdTe (5–7 мкм) на ПП GaAs (~420 мкм) вызывало значительную дополнительную упругую деформацию (более 1 мкм). Этот факт противоречит утверждению из [6], что тонкие плёнки не способны изменить форму поверхности. Отметим, что после травливания слоёв ZnTe и CdTe с ПП GaAs форма поверхности сохранялась. При проведении исследования формы поверхностей ПП были как выпуклые, так и вогнутые. Также выяснено, что при температуре формирования слоёв 280–300 °С (0,24 $T_{пл}$) — это область полигонизации материала [8], когда должна происходить перестройка дислокационной структуры. Возможно, температуры или времени недостаточно для полигонизации структуры ПП ZnTe—CdTe—GaAs. Для более значимого результата, возможно, необходимо повысить температуру до 0,4 $T_{пл}$. Вероятно, из-за того, что процесс переползания дислокаций является медленным диффузионным процессом, времени отжига при формировании слоёв недостаточно для окончания процесса полигонизации структуры ПП ZnTe—CdTe—GaAs.

Отжиг ПП GaAs при температуре 600 °С и с увеличенным временем радиационного охлаждения в высоком вакууме до 11 ч (постепенное линейное остывание по программе со скоростью 0,5 град/мин) позволяет уменьшить изгиб более чем на 1 мкм.

Таким образом, самым важным является отбор ПП с минимальным изгибом поверхности и медленное охлаждение образцов (11 ч) после подготовительного отжига ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселов А. Р., Алдохин П. А., Маточкин А. Е. и др. Оперативные методы контроля формы поверхностей компонент фотоприёмников flip-chip ИК-диапазона // Автометрия. 2019. 55, № 2. С. 70–80. DOI: 10.15372/AUT20190208.
2. Алдохин П. А., Добровольский П. П., Маточкин А. Е., Новоселов А. Р. Исследование разрушения гибридных фотоприёмников инфракрасного диапазона при многократных

- циклах охлаждения до температуры жидкого азота интерференционным методом // Оптический журнал. 2021. **88**, № 1. С. 69–75. DOI: 10.17586/1023-5086-2021-88-01-69-75.
3. **Радьков А. В., Малаханов А. А., Казаков О. Г.** Влияние механической прочности и остаточных напряжений на качество пластин кремния // Молодой учёный. 2018. № 17. С. 73–78.
 4. **Готра З. Ю.** Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
 5. **Якушев М. В., Гутаковский А. К., Сабина И. В., Сидоров Ю. Г.** Дефекты кристаллической структуры в слоях $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, выращенных на подложках из Si(310) // Физика и техника полупроводников. 2011. **45**, вып. 7. С. 956–964.
 6. **Сироткина Н. М., Сироткина Н. С.** Расчёт внутренних напряжений в покрытиях на основе теории изгиба двухслойной балки // Математика. Механика. 2002. № 4. С. 222–225.
 7. **Clyne T. W.** Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding // Key Eng. Mater. 1995. **116–117**. P. 307–330.
 8. **Бараз В. Р., Филиппов М. А.** Физические основы упрочнения и разрушения материалов. Екатеринбург: ИПЦ УрФУ, 2017. 192 с.
 9. **Старков В. В., Гостева Е. А., Иржак Д. В., Роцупкин Д. В.** Напряжения в пластинках кремния, возникающие в результате локального фотонного отжига // Материалы электронной техники. 2017. **20**, № 2. С. 142–147.
 10. **Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Простомолотов А. И.** Моделирование напряженного состояния пластин кремния большого диаметра в процессе термического отжига // Физика твёрдого тела. 2003. **45**, вып. 10. С. 1794–1799.

Поступила в редакцию 22.10.2024

После доработки 22.10.2024

Принята к публикации 07.11.2024
