

УДК 621.383.52

Повышение термостойкости фотодиодов на InSb

В. П. Астахов, Д. А. Гиндин, В. В. Карпов, А. В. Талимов
ООО «Московский завод «Сапфир»», Москва, Россия

Изготовлены капсулы планарных фотодиодных фоточувствительных элементов на InSb с измененными условиями формирования защитной анодной окисной пленки (заменен электролит) в гальваностатическом режиме, соответствующем базовому. Проведено изучение вольт-амперных характеристик таких капсул и их стойкости к прогревам в сравнении с капсулами, изготовленными по серийной технологии. Показано, что по пробивному напряжению экспериментальные капсулы на 20–25 % уступают серийным, однако они выдерживают более высокотемпературный прогрев (170–175 °С по сравнению со 120–125 °С для серийных капсул). Для всех изучавшихся капсул характерно наличие эффекта электротренировки, который увеличивает пробивное напряжение $U_{\text{проб}}$ на ~1 В. Изучено влияние дополнительной (второй) стадии анодного окисления (АО) с пониженными токами на свойства пленки и показано, что такая стадия повышает $U_{\text{проб}}$ пленки и его равномерность по площади поверхности пластины. Целесообразность применения такой пленки будет определена после ее опробования в фотодиодах (ФД) и изучения их характеристик.

В настоящее время на ОАО «МЗ «Сапфир»» для производства фоточувствительного элемента (ФЧЭ) из InSb изделия ФУЛ-132 используется базовая технология, одним из важнейших этапов которой является защита $p-n$ -перехода с помощью анодного окисления (АО) в безводном электролите на основе Na_2S .

Цель данного исследования — определение возможности замены электролита на основе Na_2S электролитом на основе персульфата аммония (ПА) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ввиду того, что существуют проблемы, связанные со сложностью и трудоемкостью очистки исходного порошка Na_2S , а также с его высокой гигроскопичностью. Причиной, по которой мы выбрали именно электролит на основе ПА, является то, что в период разработки технологии [1, 2] защиты поверхности p - n -перехода в 1986—1987 гг. на этом электролите были опробованы только вольтстатический и “квазигальваностатический” (ступенчатый вольтстатический режим, когда напряжение поднимается при окислении последовательно ступенями через 10 В). Переход от вольтстатического к “ступенчатому” режиму был ознаменован подъемом напряжений пробоя и расшумливания p^+ - n -перехода, и это связано с тем, что изменение режима привело к уменьшению положительного встроенного заряда и улучшению диэлектрических свойств анодной окисной пленки (АОП), а именно к уменьшению числа закороченных участков и повышению пробивного напряжения. Таким образом, можно ожидать, что окисление в гальваностатическом (ГС) режиме в электролите на основе ПА даст при защите поверхности результаты, подобные тем, которые получаются при использовании Na_2S , и при этом не потребуется длительная и ответственная фаза очистки исходного вещества перед приготовлением электролита.

Методики экспериментов

Данная работа состояла из двух этапов. На первом — были изготовлены капсулы ФЧЭ с применением обоих электролитов и анодного окисления в одинаковых режимах, применяемых в серийной технологии; проведены сравнительные исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих капсул и изучено влияние прогрева на ВАХ капсул. Сравнились две капсулы (1 и 2) с АОП, полученной в электролите на основе Na_2S , изготовленные по серийной технологии в серийных корпусах (двухстадийная имплантация ионов Be^+ с $E_1 = 100$ кэВ и $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$; $E_2 = 40$ кэВ и $\Phi_2 = 10^{14}$ см $^{-2}$; термический отжиг при $T = 375$ °С с капсулирующей пленкой SiO_2 в течение 30 мин в потоке H_2 и Ag) и две капсулы с АОП, полученной в электролите на основе ПА, изготовленные по следующей технологии:

имплантация ионов Be^+ с $E = 40$ кэВ и $\Phi = 10^{14}$ см $^{-2}$ и последующий ламповый отжиг на установке “Оникс” при $T = 390$ °С в течение 30 с (капсула 3); двухстадийная имплантация ионов Be^+ с $E_1 = 100$ кэВ и $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$;

$E_2 = 40$ кэВ и $\Phi_2 = 10^{14}$ см $^{-2}$ с последующим термическим отжигом без капсулирующей пленки в потоке H_2 и Ag при $T = 280$ °С в течение 45 мин (капсула 4).

Процесс АО при изготовлении всех четырех капсул велся в ГС-режиме при плотности тока 70 мкА/см 2 (при типичной площади пластин 11 см 2 это соответствует общему току на электроде $I \approx 0,76$ мА) до достижения $U_{\text{кон}} = 23$ В; толщина пленки при этом составляет ≈ 500 Å.

ВАХ элементов капсул измерялись характериографом ПНХТ-1 при погружении капсулы в жидкий азот. На всех четырех капсулах было изучено влияние температуры прогрева на ВАХ ФЧЭ. Прогрев осуществлялся выдержкой капсул в течение 2 ч при фиксированной температуре в термостате. Началь-

ная температура прогрева составляла 80 °С. На каждой капсуле было выбрано по пять незакороченных площадок, на которых и проводились измерения, из которых определялись следующие параметры ВАХ: напряжение отсечки $U_{отс}$, пробивное напряжение $U_{проб}$, сопротивления прямой $R_{пр}$ и обратной ветви $R_{обр}$. $R_{пр}$ и $R_{обр}$ определялись на линейных участках ветвей ВАХ. Измерение параметров ВАХ проводилось до и после каждого термопрогрева, последующая температура которого повышалась на 10 °С и так до тех пор, пока не наблюдалась деградация параметров. Таким образом фиксировалась температура, при которой происходит деградация свойств защитной АОП. До прогревов для обоих типов электролитов параметры ФЧЭ были следующими: $R_{пр} < 1$ кОм; $R_{обр} > 10$ МОм; $U_{отс} \approx 0,11$ В; $U_{проб}$ для разных капсул составляет 3–5 В.

Было сделано предположение, что выбранный режим АО в электролите на основе ПА не является оптимальным, поэтому был проведен второй этап работы, на котором исследовалось влияние режима АО в электролите на основе ПА на пробивное напряжение и однородность получаемых пленок в целях определения режима АО, дающего наилучшие результаты для защиты поверхности. Для этого на поверхности пластин *n*-InSb марки ИСЭ-2в, прошедших химико-динамическую полировку, были изготовлены МДП-структуры, где диэлектриком была АОП, полученная при выбранном режиме АО, на поверхность которой через маску с отверстиями $\varnothing \approx 1$ мм наносились Al-электроды методом термического распыления при $T = 90$ °С (что не приводит к деградации АОП). На полученных МДП-структурах измерялись пробивные напряжения с помощью ПНХТ, причем контакты к структуре осуществлялись следующим образом: к полупроводнику — с помощью припайки Ni-провода, а к Al-электродам — путем прижимания игольчатого зонда. При измерениях пробивного напряжения на ПНХТ МДП-структуры выходили из строя (пробивались). На основе данных по $U_{проб}$ на каждой из пластин (каждая со своим режимом АО) строились гистограммы $U_{проб}$ (количество точек на пластине ≈ 60 шт.). При этих экспериментах варьировалась плотность тока и длительность процесса в ГС-режиме. Были опробованы также двухстадийные процессы, когда первая стадия проводилась при большем, а вторая — при меньшем токе (также в ГС-режиме). Используемые режимы АО и толщины получаемых пленок приведены в таблице.

Режимы анодного окисления

Режим и тип электролита	J , мкА/см ² (I_1 , мА)	τ_1 , мин	J , мкА/см ² (I_2 , мА)	τ_2 , мин	Примечание
ГС, Na ₂ S	70 (0,76)	22	-	-	$U_{кон} = 23,4$ В; $d=650$ Å
ГС, ПА	70 (0,76)	22	-	-	$U_{кон} = 23,1$ В; $d=600$ Å
ГС, ПА	70 (0,76)	44	-	-	$U_{кон} = 24,6$ В; $d=750$ Å
ГС, ПА	70 (0,76)	90	-	-	$U_{кон} = 29$ В; $d=900$ Å
ГС, ПА	70 (0,76)	90	45 (0,5)	30	$U_{кон1} = 27$ В; $U_{кон2} = 26,9$ В, $U_{плч2} = 25,5$ В; $d=1200$ Å
ГС, ПА	90 (1)	12	-	-	$U_{кон} = 24$ В; $d=650$ Å
ГС, ПА	90 (1)	30	-	-	$U_{кон} = 26$ В; $d=750$ Å
ГС, ПА	90 (1)	105	-	-	$U_{кон} = 33,3$ В; $d=1000$ Å
ГС, ПА	90 (1)	12	45 (0,5)	30	$U_{кон1} = 24$ В; $U_{кон2} = 25,8$ В; $U_{плч2} = 23$ В; $d=700$ Å
ГС, ПА	90 (1)	30	45 (0,5)	30	$U_{кон1} = 26,8$ В; $U_{кон2} = 26,8$ В; $U_{плч2} = 24$ В; $d=900$ Å

Окончание табл.

Режим и тип электролита	J , мкА/см ² (I_1 , мА)	τ_1 , мин	J , мкА/см ² (I_2 , мА)	τ_2 , мин	Примечание	
ГС, ПА	90 (1)	90	45 (0,5)	30	$U_{кон1} = 31$ В; $U_{кон2} = 30,5$ В; $U_{нач2} = 28$ В; $d = 1200$ Å	
ВС-ступ, ПА	U, В τ 30 с	10 30 с	20 30 с	30 3,5 мин	40 50 60 70 7 мин 10 мин 8 мин	Общее время АО — 30 мин; $d = 1800$ Å

Обозначения:

ГС и ВС — соответственно, гальвано- и вольтстатический режимы АО;

I_i ; τ_i — ток и длительность стадий АО (индекс 1 относится к начальной стадии при более высоких токах, а индекс 2 — ко второй стадии АО, если она имеет место);

$U_{кон}$ — конечное напряжение, достигаемое в ходе АО (на электродах в электролите), причем индексы 1 и 2 относятся к соответствующим стадиям АО;

$U_{нач2}$ — начальное напряжение второй стадии, которое фиксируется после переключения тока в ГС-режиме на другое значение.

Результаты измерений и их обсуждение

Этап 1

На рис. 1 представлено распределение $U_{проб}$ по ФЧЭ для различных капсул. У капсул 1 и 2 (электролит на основе Na_2S) на незакороченных площадках значения $U_{проб}$ практически одинаковы и составляют 4 В. При повышении напряжения выше напряжения загиба на обратной ветви на этих капсулах происходила “электротренировка”, которая увеличивала $U_{проб}$ до 5 В.

У капсул 3 и 4 (электролит на основе ПА) значения $U_{проб}$ являются различными и составляют 3 В для капсулы 3 и 2,5 В — для капсулы 4, причем, как и в предыдущем случае, в пределах одной капсулы $U_{проб}$ не изменяется. “Электротренировка” в этих капсулах также имеет место, и она увеличивает $U_{проб}$ до 4,5 и 3 В, соответственно, для капсул 3 и 4.

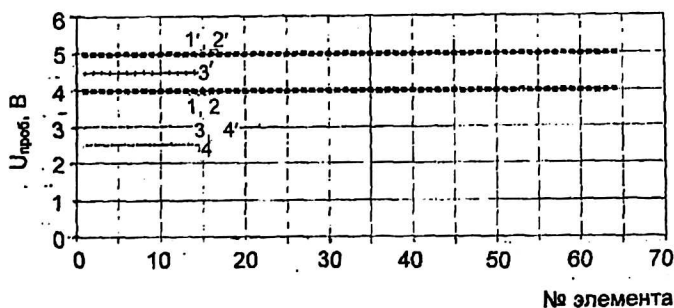


Рис. 1. Распределение $U_{проб}$ по ФЧЭ:

1—4 — номера капсул до “электротренировки”;
1’—4’ — номера капсул после “электротренировки”

Меньшие значения $U_{проб}$ в капсулах 3 и 4 по сравнению с капсулами 1 и 2 могут быть связаны с отличием как состава электролита, так и режимов имплантации и отжига. Кроме того, возможно также влияние отличия в концентрациях в исходном материале. Установить это возможно только в результате корректных сравнительных экспериментов. Несмотря на это представленные результаты свидетельствуют о том, что если применить электролит на основе ПА для защиты поверхности p — n -перехода, то имеется возможность получения значений пробивных напряжений ФЧЭ (3 В), близких к тем, которые получают по серийной технологии (4 В). Тот факт, что “электро-

тренировка" повышает это напряжение до 4,5 В, свидетельствует и об одинаковости поведения защитного диэлектрика при приложении обратного напряжения к *p-n*-переходу и о стойкости *p-n*-переходов с такой защитной пленкой к обратному напряжению. Если учесть, что величина такого параметра, как "напряжение расшумливания" (U_p) ФЧЭ, составляет $\sim (0,3 \div 0,4) U_{\text{проб}}$, то данные по пробивным напряжениям свидетельствуют о том, что для капсул с АОП на основе ПА U_p будет составлять $\sim 1,2$ В. Эта величина со значительным запасом удовлетворяет критерию годности по параметру "напряжение расшумливания" ФЧЭ капсул — 0,3 В, по которому производится их отбраковка.

На рис. 2 представлены результаты влияния термопрогрева капсул 1—4 на их $U_{\text{проб}}$. Из рисунка следует, что деградация $U_{\text{проб}}$ (T , °С) наступает резко, в пределах 10 °С. Следует отметить, что температура, при которой происходит деградация параметров $R_{\text{пр}}$, $R_{\text{обр}}$, $U_{\text{отс}}$, на ~ 10 °С ниже температуры, при которой происходит деградация пробивного напряжения. Из рис. 2 видно, что температура деградации определяется составом электролита, и для Na_2S она составляет 130—135 °С, а для ПА — 180—185 °С. Следует подчеркнуть, что для капсул 3 и 4 температура деградации одинакова, т. е. она не зависит от режима имплантации и отжига, а определяется только составом электролита. Таким образом, результаты, показанные на рис. 2, свидетельствуют о большей термической стойкости капсул (на 40 °С), при изготовлении которых применялся электролит на основе ПА, что свидетельствует о большей стабильности и долговечности таких капсул по сравнению с капсулами, изготавливаемыми по серийной технологии.

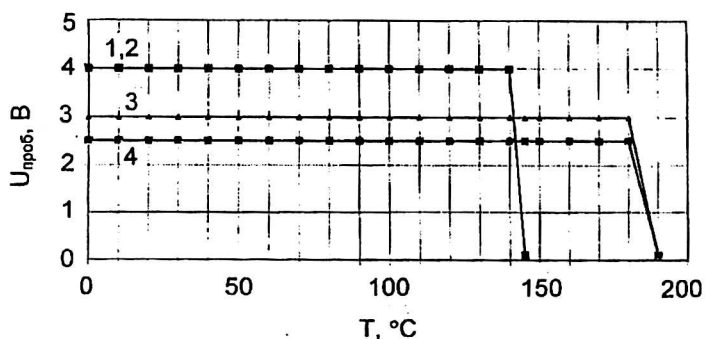


Рис. 2. Влияние температуры прогрева на $U_{\text{проб}}$ ФЧЭ капсул 1—4

Этап 2

Из всех опробованных режимов АО следует выделить режимы, которые характеризуют гистограммы, приведенные на рис. 3, а. Они демонстрируют влияние длительности процесса при $I = 0,76$ мА и добавки второй стадии ($I_2 = 0,5$ мА, $\tau_2 = 30$ мин) на свойства пленки. Из гистограмм следует, что увеличение длительности первой стадии несколько улучшает ситуацию, однако кардинальное уменьшение числа "слабых мест" дает введение второй стадии окисления (60—70 % МДП-структур имеют $U_{\text{проб}} > 30$ В по сравнению с 25—30 % при использовании только одностадийного окисления).

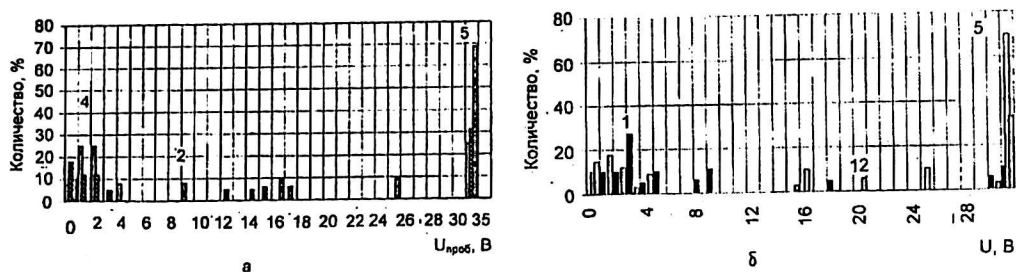


Рис. 3. Гистограммы пробивных напряжений МДП-структур:

а — изготовленных в электролите на основе ПА:

капсулы: 2 — режим АО ($I = 0,76$ мА, $\tau = 22$ мин); 4 — режим АО ($I = 0,76$ мА, $\tau = 90$ мин);

5 — режим АО ($I_1 = 0,76$ мА, $\tau_1 = 90$ мин; $I_2 = 0,5$ мА, $\tau_2 = 30$ мин);

б — изготовленных в различных электролитах:

капсулы: 1 — режим АО ($I = 0,76$ мА, $\tau = 22$ мин, электролит Na_2S); 5 — режим АО

($I_1 = 0,76$ мА, $\tau_1 = 90$ мин; $I_2 = 0,5$ мА, $\tau_2 = 30$ мин, электролит ПА);

12 — режим АО (ВС-ступ. $\tau = 30$ мин, электролит ПА)

На рис. 3, б представлены гистограммы пробивных напряжений МДП-структур для полученного при наших исследованиях лучшего двухстадийного ГС-режима АО ($I_1 = 0,76$ мА, $\tau_1 = 90$ мин; $I_2 = 0,5$ мА, $\tau_2 = 30$ мин) в сравнении с принятым в серийной технологии ГС-режимом в электролите на основе Na_2S ($I = 0,76$ мА, $\tau \approx 22$ мин до $U_{\text{кон}} = 23$ В) и ступенчатым ВС-режимом в электролите на основе ПА, который на более ранней стадии производства во многом удовлетворял требованиям производства. Из этих данных следует, что выбранный двухстадийный режим АО в электролите на основе ПА по величине $U_{\text{проб}}$ сравним со “ступенчатым” ВС-режимом и серийным ГС-режимом в электролите на основе Na_2S . Однако двухступенчатый режим существенно уменьшает число “слабых мест” в пленке, и это является его преимуществом. Таким образом, выбранный режим АО в ПА позволяет получить АОП, которая превосходит другие АОП.

Следует отметить, что, как видно из гистограмм, во всех случаях в той или иной мере на пластине имеются МДП-структуры с $U_{\text{проб}} \approx 0$ В. Скорее всего это связано с несовершенством обеспечения контакта к Al-электроду МДП-структуры, при котором может происходить прокалывание или локальное разрушение пленки прижимным игольчатым зондом. Учитывая то, что измерения производились одним оператором, по числу МДП-структур с $U_{\text{проб}} \approx 0$ В все же можно судить о несплошности (числе “слабых мест”) пленки. Скорее всего имеет значение и толщина выращенной АОП.

Выводы

1. Применение неоптимизированных режимов АО в электролите на основе ПА для защиты поверхности экспериментальных диодных ФЧЭ на InSb позволило получить капсулы, в которых пробивное напряжение ФЧЭ составляет 3 В (в серийных капсулах $U_{\text{проб}} \approx 4$ В). “Электротренировка” повышает $U_{\text{проб}}$ до 4,5 В (в серийных капсулах — до 5 В). При этом экспериментальные капсулы деградируют при температуре 180 °С, в то время как серийные — при 130 °С. Это свидетельствует о том, что опробованная защита удовлетворяет требованиям к электрическим характеристикам ФЧЭ и в то же время повышает его устойчивость к возможным температурным воздействиям. При такой защите имеется возможность повысить на 40–50 °С температуру пла-

стин при таких процессах, как нанесение пленок SiO и Cr+Au. Это будет способствовать лучшей очистке поверхности пластин от паров масла, в результате чего можно ожидать снижения брака по отслоениям этих пленок. Такой вид брака является определяющим на этапе изготовления линеек.

2. Применение электролита на основе ПА снимет проблемы, связанные со сложностью и трудоемкостью очистки исходного порошка Na₂S, а также с его высокой гигроскопичностью.

3. Определен режим АО в электролите на основе ПА, который позволяет получить защитную диэлектрическую пленку, по пробивным напряжениям и однородности свойств значительно превосходящую пленку, опробованную по п. 1. Этот режим — двухстадийный гальваностатический при $j_1 = 70 \pm 7$ мкА/см² ($I = 0,76$ мА), $\tau_1 = 90$ мин и $j_2 = 45 \pm 5$ мкА/см² ($I = 0,5$ мА), $\tau_2 = 30$ мин.

Для определения целесообразности введения этого режима в серийную технологию требуется изготовить пробную партию капсул ФЧЭ и провести изучение их фотоэлектрических свойств и термической стойкости.

Литература

1. Астахов В. П., Демидова Л. В., Дудкин В. Ф. и др. Способ изготовления фотодиодов на антимониде индия *n*-типа проводимости: Пат. 1589963, РФ, 1995.

2. Астахов В. П., Винецкий Ю. Р., Гиндин Д. А. и др. Результаты разработки фотодиодов на InSb с ультранизкими темновыми токами для высокочувствительных ИК ПЗС//Прикладная физика. 1999. № 2. С. 73—79.

Rise of thermal stability of the InSb photodiodes

V. P. Astakhov, D. A. Gindin, V. Y. Karpov, A. V. Talimov
Joint Stock Company «Moscow Plant "Sapphire"», Moscow, Russia

The capsules of planar photosensitive elements on InSb have been fabricated. The modes of implantation and annealing, the conditions of anodic oxide film creation (changed electrolyte) in a current-state mode, which corresponds to basic technology, were altered. The volt-ampere characteristics (VAC) of such capsules and its thermal stability have been investigated. This VAC were compared with VAC of capsules, that were fabricated in base technology modes. It was shown, that the drop-voltage of experimental capsules less on 20—25 % relatively that of serial capsules. But the experimental capsules thermal stability more that of the serial capsules (the temperature after that the drop was obtained, equaled 180 °C for experimental capsules and 145 °C — for serial capsules). The effect of electric training that increase the drop voltage on 1 V, was observed for all capsules that were investigated. The influence of additional (second) stage of anodic oxidation with lower currents to anodic oxide film properties have been studied. It was shown, that such stage raised drop-voltage of film and its uniformity within the samples. The necessity of such film application will determined after capsules fabrication on the base of this anodic oxide film and their VAC investigations.