

УДК 541.13:621.315.592.3

Л.П. Милешко
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Электроника анодных оксидных пленок (АОП) нанометровой толщины является перспективным научным направлением [1].

Анодные оксидные пленки (АОП) этих материалов являются перспективными наноматериалами и могут применяться в технологии создания элементов кремниевых интегральных микросхем в качестве диффузанта [2, 3] и диэлектрика [1].

Исходные наноструктуры Si (111) - термические оксидные пленки (ТОП) толщиной 80 нм получали термическим окислением кремния р- и n-типа с удельным сопротивлением 1 и 15 Ом·см соответственно, в сухом кислороде при температуре 1423 К [4].

Толщину пленок измеряли при длине волны света 541 нм на эллипсометре Э-3 по ненулевой методике. Разрешающая способность со степенью надежности 0,95 была не хуже 1-2 нм.

Конверсия ТОП в АОП осуществлялась 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).

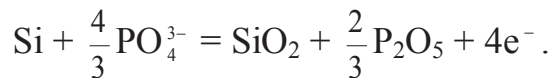
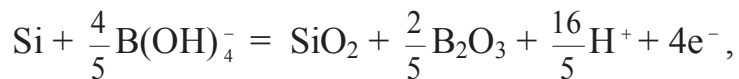
Средняя скорость прироста ТОП до АОП толщиной 106 и 102 нм составляла 0,072 и 0,092 нм/с соответственно, т.е. в фосфатном электролите в 1,3 раза выше, чем в боратном.

Исходные АОП кремния [5] выращивали также в электролите без добавок борной и ортофосфорной кислот.

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

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

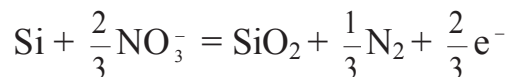
Повышение скорости роста АОП во время повторного анодирования может быть обусловлено образованием дополнительного количества диоксида кремния согласно парциальных анодных реакций:



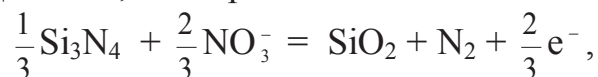
Пленки нитрида кремния толщиной 77 нм [6] были получены азотированием силана аммиаком в потоке водорода при температуре 1323 К

Процесс электролитического анодирования в диапазоне плотностей тока 100-300 А/м² проводили при комнатной температуре в электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными кварцевой мембраной анодным и катодным пространствами, размещенной в вытяжном шкафу. Объем электролита (этиленгликоль с добавками 0,04 М азотной кислоты и 0,1 М воды) составлял 75 мл, расстояние между анодом и платиновым катодом (2×10 мм) было равно 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 обстоятельством, что изменение энергии Гиббса для реакции:



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



552,9 кДж/моль, т.е. в 1,4 раза меньше.

Ниже приведены примеры практического применения анодного окисления окисления наноструктур в микро- и нанoeлектронной технологии.

Последовательность операций заключается в следующем:

а) локальное утонение пленки термического SiO₂;
 б) анодирование термического диоксида кремния;
 в) формирование p-n-перехода диффузией примеси из легированных АОП (ЛАОП);

г) травливание легированной АОП (ЛАОП) в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

Основные этапы маршрутной технологии изготовления диодной структуры многодиодной матрицы с употреблением диффузии бора или

фосфора из анодно-окисленной пленки Si₃N₄ приведены ниже:

- а) вскрытие диодных окон;
- б) осаждение пленки Si_3N_4 ;
- в) конверсия Si_3N_4 в ЛАОП и формирование p-n-перехода диффузией примеси из неё в кремний;
- г) травление ЛАОП в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

При использовании в качестве твердого диффузанта анодноокисленных пленок нитрида, нелегированных АОП и термического диоксида кремния можно вскрывать контактные окна после диффузии, без фоторезистивной маски, за счет более высокой скорости травления ЛАОП, чем маскирующего покрытия, что позволит исключить одну фотолитографическую операцию при создании диодных структур фотодиодных матриц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л. П. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах : монография, 2 изд., перераб. и доп. / Л. П. Милешко ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. – 188 с.
2. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Совместная диффузия мышьяка с фосфором или бором из анодных оксидных пленок в кремний // Физика и химия обработки материалов. 2004. №2. С. 84-86.
3. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Влияние процесса анодного окисления кремния на параметры диффузии примесей бора и фосфора из легированных оксидных пленок // Известия вузов. Электроника. 2004. №5. С. 25-32.
4. Милешко Л.П. Анодное электролитическое легирование термических оксидных пленок // Физика и химия обработки материалов. 2002. №6. С. 55-59.
5. Милешко Л. П., Авдеев, С. П. Реанодирование анодных оксидных пленок в легирующих электролитах // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 4. С.61-63.
6. Милешко Л.П., Варзарев Ю.Н. Анодное окисление пленок Si_3N_4 на кремнии в боратных и фосфатных электролитах на основе этиленгликоля // Физика и химия обработки материалов. 2002. №3. С. 38-44.