

Влияние утонения на дефектность матричных ФППЗ: причины и способы устранения

Г.С. Беляев¹, А.А. Соколова²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²АО «ЦНИИ «Электрон»

Аннотация: В данной работе изучается ряд дефектов, возникающих при формировании кремниевой мембраны матричных приборов с зарядовой связью. Исследование рассматривает смешанную технологию утонения с применением лазера и химического травления, а также показывает причину возникновения типовых дефектов для такой методики и предлагает альтернативные решения.

Ключевые слова: матричные приборы с зарядовой связью, мембрана, структура, химическое травление, лазерное утонение, углеродная пленка

1. Введение

В последние десятилетия в фотоприемных устройствах широко используются ФППЗ. Принципиальная технология не изменилась — основные работы направлены на увеличение числа элементов, повышение надежности, радиационной стойкости и чувствительности. Важное направление повышения чувствительности — утонение кремниевой подложки с обратной стороны кристалла. В докладе представлены результаты химического травления подложки ФППЗ для создания качественной фоточувствительной мембраны с учетом типичных дефектов. Цель работы — исследование структуры мембран с дефектами, выявление причин их возникновения и разработка рекомендаций по изменению технологического процесса для их устранения.

2. Дефекты в структуре мембран матричных приборов с зарядовой связью и рекомендации по их устранению

На данный момент в создании мембраны матричных ФППЗ применяется технология с совмещением лазерного утонения и химического травления.

Вышеописанная технология имеет ряд существенных недостатков, которые приводят к следующим дефектам.

При данном способе травления вероятность эрозионного повреждения матрицы возрастает из-за ненадежной защиты кристалла в оснастке. Комбинации фоторезиста, фторопластовых пластин, резиновых прокладок и винтов часто недостаточно — травитель затекает между слоями и растворяет резист. Дефекты вызывают обрывы цепей (шины тактовых импульсов, питания и др.), что ведёт к локальным или полным отказам матрицы.

Неравномерность мембраны вызвана вращательным движением в установке травления при прямоугольной форме окна: травитель не взаимодействует с мембраной равномерно в каждой точке, углы остаются толще, что ухудшает изображение и снижает фоточувствительность. Возможен и обратный эффект — избыточное утонение углов, ведущее к полному отказу матрицы из-за потери переноса заряда.

Лазерная обработка вносит дефекты в электрические характеристики ФППЗ. После её введения выявлена прямая корреляция с ухудшением статических испытаний (целостность разводки и управляющих цепей). Локальные перегревы и быстрое

охлаждение создают механические напряжения, вызывая микротрещины в пластине. Распространяясь из зоны утонения в периферийные области, они разрывают металлические дорожки (единицы нанометров), что ведёт к обрыву цепи или высокому переходному сопротивлению, нарушая статику матрицы.

Лазерное утонение создаёт глубокие дефекты решётки (вакансии, дислокации), загрязняет частицами кремния, которые, имея проводящую способность, оседают на стенках и в зазорах, вызывая короткие замыкания нарушением логики цепей. Также возникает сетка на мембране из-за построчного сканирования: неоптимальный шаг формирует микрогребни и канавки, сохраняющиеся при химическом дотравливании.

Одна из самых трудно решаемых проблем в технологии химического травления кремниевых мембран – это пленка, сформированная из остаточных продуктов реакций на поверхности рабочей области.

Такой дефект очень частый (практически каждый кристалл, произведенный по вышеописанной технологии) и ведет к деградации параметров прибора — создает локальные изменения пропускания света. Разные участки пикселей будут распознавать разную интенсивность света, что приводит к дефектному изображению с пятнами и разводами.

Проанализировав вышеперечисленный ряд дефектов, были предприняты следующие меры:

Для защиты матрицы от эрозионных повреждений применяется химически стойкий лак, снижающий брак до 2%.

Равномерность мембраны ФППЗ по толщине достигается вертикальным расположением кристалла, возвратно-поступательным движением и перемешиванием травителя ламинарными потоками азота. Наилучшие результаты обеспечивает многостадийное травление с растворами разной агрессивности (от грубого к шлифовочному) с использованием неионных ПАВ и регуляторов ОВР. Это позволило получить мембрану толщиной 20 мкм с перепадами не более 2 мкм.

Предлагаемая альтернатива исключает лазерную обработку, заменяя ее грубым химическим травлением, минуя сопутствующие дефекты.

Одним из самых сложно устранимых дефектов является пленка на поверхности мембраны кристалла, изменяющая ее структуру (рис. 1).

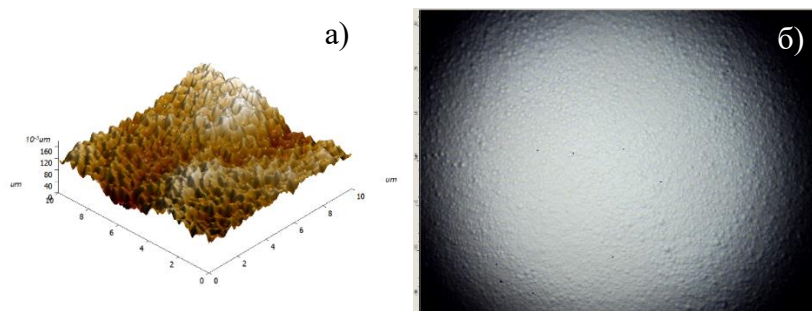


Рисунок 1. Структура верхних слоев мембраны и пленки на ее поверхности, а) – 3д модель пленки, полученная с помощью атомно-силового микроскопа, б) – структура поверхности кремниевой мембраны с дефектом «апельсиновой корки», полученная с помощью растрово-электронного микроскопа.

Реакция взаимодействия веществ во время травления кремния выглядит следующим образом:



Уксусная кислота CH_3COOH в этом уравнении является буфером. Она играет роль разбавителя и предотвращает чрезмерно бурную реакцию, делая ее более

контролируемой и улучшая смачиваемость. Кроме того, обладая высокой теплоемкостью и относительно низкой летучестью по сравнению с водой, уксусная кислота помогает отводить тепло, образовавшееся в ходе экзотермической реакции кремния с азотной и плавиковой кислотами, от поверхности пластины. Химически она не изменяется и не вступает в прямое взаимодействие с кремнием в данных условиях, хотя может этерифицироваться с примесями или влиять на ионную силу раствора.

Первое, на что важно обратить внимание, это эффективность растворения образовавшегося оксида кремния плавиковой кислотой. Если скорость реакции окисления превышает скорость реакции растворения, частично образовавшийся слой оксида будет оставаться на поверхности.

Для подтверждения этого довода было проведено измерение рамановских спектров на оборудовании компании ООО «Активная Фотоника» NTEGRA Spectra с использованием красного лазера с длиной волны 633 нм и выходной мощностью 50 мВт, на объективе x100, время накопления 60 с.

Измерения проводились в центре пластины и на краях в нескольких точках. Соответственные точки имеют аналогичные названия.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Как видно, рамановский пик в районе 526 в разных точках (в центре и на краях) имеет разные интенсивности, с четким разделением. Так, во всех точках относящихся к центру образцов интенсивности спектров меньше, нежели в краевых областях.

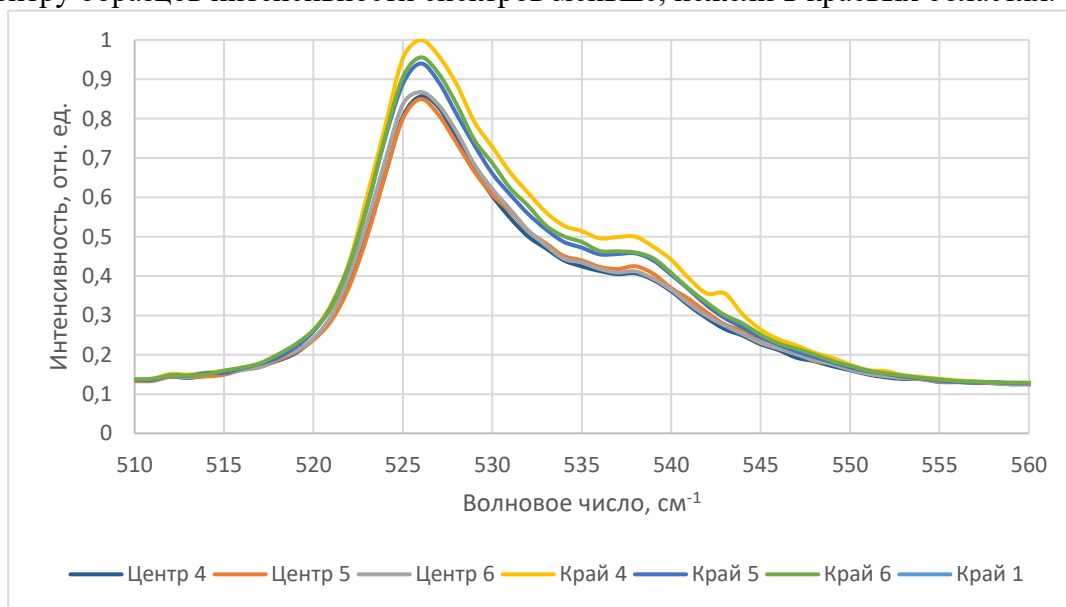


Рисунок 2. Рамановские спектры мембраны образца в разных точках.

Исходя из этого факта можно предположить, что на поверхности мембраны имеется оксидная пленка кремния разной толщины. В центре, где интенсивность меньше, её толщина больше, чем на краях.

Такая проблема с остаточным оксидом может решаться в двух направлениях принятия мер по устранению дефекта: удаление пленки или недопущение путем подбора оптимальных концентраций кислот в травителе.

Сам же остаточный оксид кремния легко поддается освежению в 5% растворе плавиковой кислоты, что рекомендовано делать после каждого этапа травления.

Однако даже после многоэтапной операции растворения оксида кремния, пленка на поверхности мембраны все еще остается, из чего сделан вывод о том, что ее составе присутствуют другие элементы.

Для подтверждения этого тезиса был произведен рентгеноструктурный анализ кристаллов с подобным дефектом. Для работы был выбран рентгеновский

дифрактометр Rigaku SmartLab X-RAY diffractometer с медным фильтрованным (Ni) излучением ($\lambda_{Cu} = 0,15418$ нм) и программное обеспечение Diffrac Eva V5.0 для интерпретации полученных данных.

Результаты фазового анализа представлены на рисунке 3.

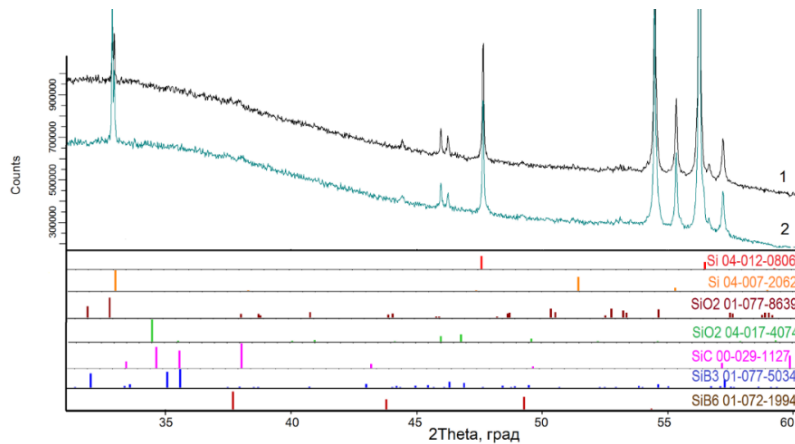


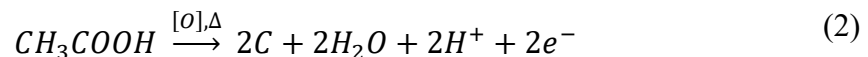
Рисунок 3. Фазовый анализ пленки на мембране ФППЗ-кристалла.

Полученные результаты показали, что в числе примесей есть соединения бора – SiB_3 , SiB_6 , что можно объяснить типом подложки – КДБ (кремний с диффузией бора).

Более сложный механизм образования принадлежит карбиду кремния. Как известно, уксусная кислота, в составе которой как раз есть углерод, не взаимодействует на прямую с кремнием. Наличие такого соединения можно объяснить тем, что уксусная кислота (CH_3COOH) в условиях сильноокислой среды и присутствия мощного окислителя (HNO_3) может разлагаться или подвергаться деструкции. В реакции участвует не сама молекула кислоты целиком, а продукты ее неполного окисления или радикалы (например, ионы углерода в высокой степени восстановления).

Вероятнее всего, из-за нарушения соотношения компонентов травителя могут пойти альтернативные реакции.

Азотная кислота в концентрированном виде может окислять органические соединения. Уксусная кислота относительно устойчива, но в смеси с плавиковой кислотой (которая активирует поверхность кремния) и при выделении тепла экзотермической реакции травления, часть ацетат-ионов может разрушаться до элементарного углерода:



Образовавшийся атомарный углерод находится в непосредственном контакте с поверхностью кремния. В условиях экзотермической реакции травления углерод может диффундировать в поверхностный слой кремния или реагировать с ним, образуя карбид:



Плавиковая кислота может активировать карбоксильную группу, что приведет к образованию нестабильных фторуглеродных соединений, которые распадаются на углерод и карбид кремния на поверхности кремния, подверженной локальному перегреву.

Как известно, карбид кремния (SiC) имеет крайне прочную ковалентную связь, которая крайне тяжело разрушается, что делает вариант очистки образцов от этой пленки более агрессивным, а, следовательно, менее предпочтительным. Ввиду чего,

наиболее приемлемым считается менять концентрации реактивов в составе травителя.

Проанализировав представленный ряд дефектов, была разработана альтернативная технология химического утонения мембран матричных ФППЗ. В ее основу легли отказ от лазерной обработки, многоэтапное каскадное травление от грубого к шлифовочному, устранение вращательных движений в травителе и маскирование химически стойким лаком.

Используя новую методику, был получен прибор, демонстрирующий улучшенное качество изображения (рис. 4):

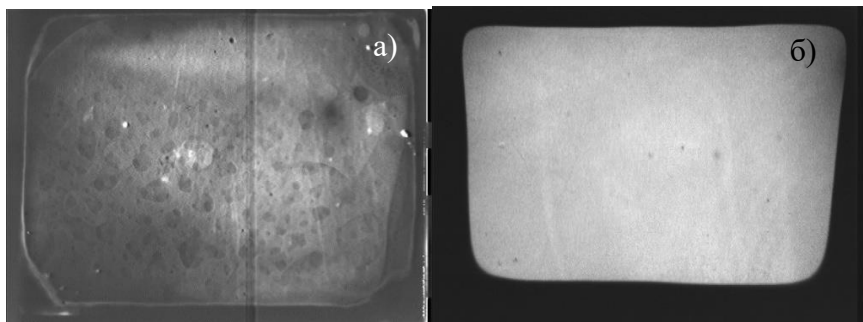


Рисунок 4. Изображение, передаваемое прибором в составе с матрицами по старой (а) и альтернативной (б) технологиям.

Также новый прибор обладает высоким уровнем усиления (G), когда как матрицы, произведенные по старой технологии, в среднем имели порядка 92, новым методом удалось добиться 363.

3. Заключение

Результаты исследований позволили выявить основные дефекты в технологии производства кремниевых матричных ФППЗ с использованием комбинации лазерного утонения мембраны и химического травления (неравномерность толщины, эрозионные повреждения, брак по статике, побочные пленки).

Исходя из проведенного анализа, была предложена альтернативная технология, исключая этап лазерного утонения, с применением каскадного травления от грубого процесса к шлифовочному. Также новый метод предлагает изменение траектории движения утоняемых кристаллов в объеме травителя с вращательной на возвратно-поступательную с использованием маски из химически стойкого лака.

Данный ряд мероприятий по снижению процента брака позволил произвести прибор с улучшенными характеристиками, обладающий более высоким качеством картинки и усилением, в 3 раза превосходящим средние значения приборов, произведенных по старой технологии.

Список литературы

1. Yu Q. *et al.* Fabrication of Buried Microchannels with Almost Circular Cross-Section Using HNA Wet Etching //Micromachines. – 2024. – Т. 15. – №. 10. – С. 1230.