

4531

Экз. чит. зала

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

13 - 4531



И.Крацикова, Б.П.Осипенко, Л.А.Пермякова

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЕВЫХ
p-i-n ДЕТЕКТОРОВ
МЕТОДОМ СИЛАНИРОВАНИЯ

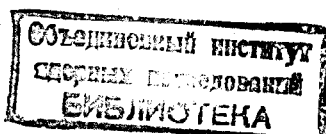
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1969

13 - 4531

И.Крацикова, Б.П.Осипенко, Л.А.Пермякова

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЕВЫХ
p-i-n ДЕТЕКТОРОВ
МЕТОДОМ СИЛАНИРОВАНИЯ



Известна высокая чувствительность кремниеволитиевых р-і-п детекторов к влаге и всевозможным загрязнениям. Потому для длительной успешной эксплуатации этих приборов необходима надежная защита их поверхности от вредного влияния внешней среды.

Применяемые для этих целей полимерные материалы в виде готовых кремнийорганических и эпоксидных лаков, паст, смол не всегда оправдывают себя вследствие их влаго- и газопроницаемости, невоспроизводимости по свойствам, а также из-за вредных примесей, присутствующих в них или выделяющихся в процессе полимеризации.

Ввиду того, что пока отсутствуют литературные данные о том, какие примеси и в каком количестве влияют на параметры прибора, можно предлагать использование полимерных материалов лишь как внешних защитных покрытий, обеспечивающих механически прочный корпус. Внутреннее же покрытие, наносящееся непосредственно на поверхность прибора, должно быть из вещества высокой чистоты и близко по химическому составу к материалу полупроводника.

Последнее обеспечит образование естественной защитной пленки на поверхности полупроводника, являющейся как бы продолжением его кристаллической решетки.

Среди множества соединений, содержащих в своем составе кремний, описанным выше требованиям наиболее полно удовлетворяют полиорганосилоксаны - соединения, построенные из чередующихся атомов кремния и кислорода $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Исходными мономерами для получения полиорганосилоксанов являются алкилгаллоидсиланы общей формулы $\text{R}_n \text{Si} \Gamma_{4-n}$, где R - органический радикал, Γ - галоид /1/.

Обработка поверхности полупроводника алкилгаллоидсиланами получила название силанирования. Состав полимерной пленки, полученной в результате силанирования, зависит от условий взаимодействия мономеров. Обработка поверхности полупроводника силанами проводится при ограниченном количестве воды (тонкие водные пленки, всегда остающиеся на поверхности после травления). В таких условиях молекулы алкилгаллоидсиланов поочередно реагируют с молекулами H_2O до полной замены слоя воды продуктами гидролиза /1/. В конечном итоге эта реакция ступенчатой поликонденсации приводит к образованию пленки полимера $[\text{R}_n \text{Si} \text{O}]_m$, химически связанной с материалом полупроводника. Обработанная таким образом поверхность приобретает гидрофобные свойства.

В литературе описан способ силанирования вплавных кремниевых диодов диметилдихлорсиланом и метилтрихлорсиланом с последующей полимеризацией при температуре $200-250^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов /2,3/.

Поскольку для кремниевых диодов p-i-n структуры такой длительный высокотемпературный нагрев нежелателен из-за присутствия в них лития, мы провели исследование стабилизирующей способности пленки полимера, полученной в иных условиях.

Описание метода

В работе использовались кремниевые детекторы $p-i-n$ структуры, полученные методом компенсации акцепторов бора в кремнии p -типа путем дрейфа ионов лития в электрическом поле $p-n$ -перехода.

Исходным материалом для изготовления детекторов служил монокристаллический кремний p -типа. Испытаниям подверглись 40 образцов, полученные из 5-ти слитков кремния с различным удельным сопротивлением (ρ) и временем жизни неосновных носителей тока (τ).

Экспериментальные образцы имели форму плоских пластин с площадью (S) от 2,5 до 3,5 см² и толщиной чувствительного i -слоя 1,5 + 3 мм.

Оценка качества приборов проводилась по величине обратного тока, измеренного при напряжении смещения 100 в.

Силанированные образцы сравнивались с контрольными образцами, обработанными в стандартном травителе 1:2 - HF:HNO₃. Сравнению подлежали образцы, изготовленные из одного и того же слитка.

Методика силанирования заключалась в следующем.

Свежеотравленные образцы обрабатывались в диметилдихлорсилане, либо в смеси 1:1 диметилдихлорсилана $(CH_3)_2SiCl_2$ и метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3 в течение 5-6 минут при температуре не выше 17°C. Использовались только свежеперегнанные реактивы. $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3SiCl_3 легко поддаются очистке перегонкой при температурах 70,0 и 65,7°C соответственно. Видимые следы влаги не допускались на поверхности образца, так как это может привести к образованию неоднородной пленки полимера.

Образец помещался в специальную тефлоновую струбцину с полиэтиленовыми прокладками, которые защищали никелевые электроды от паров хлористого водорода, выделяющихся в ходе реакции.

После обработки в растворе силанов образцы ставились на сушку (полимеризацию) в потоке воздуха при температуре 60-70°C. Время полимеризации составляло 2-2,5 часа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение вольт-амперной характеристики образца №15 [4]^{x/} после силанирования диметилдихлорсиланом. Аналогичная картина наблюдалась на всех образцах без исключения.

Стабилизирующие качества защитной пленки полимера, полученной в результате силанирования, проверялись в различных условиях.

1. Испытание на длительное хранение в невключенном состоянии.

После дрейфа образцы силанировались и оставались продолжительное время на воздухе комнатной температуры при влажности, изменяющейся от 30 до 90%. Сравнительные данные по стабилизации обратных токов травленных и силанированных образцов, наблюдавшиеся в таких условиях, приведены в таблице 1.

2. Испытания термической и электрической прочности

полисилоксановой пленки

Известно, что кремнийорганические полимеры отличаются термической и электростойкостью^{/1/}. Представлялось интересным проверить эти свойства на полученной нами защитной пленке, используя процесс дрейфа. Это важно потому, что окисная пленка, образующаяся на трав-

^{x/} В квадратных скобках указан номер слитка, из которого взят образец.

Таблица 1

Влияние длительного хранения на воздухе на обратные
токи $r-i-p$ кремниевых переходов

Слиток №1: $\rho(\text{ом см})=4480,3430$ $\tau(\text{мк сек})=1100,850$			
№ образца по слитку	Обратный ток $r-i-p$ перехода (начальный) (мкА)	Время хранения (час)	Обратный ток $r-i-p$ перехода после хранения (мкА)
* ③	3.0	2256	3.0
4	6.0	2016	9.1
⑥	6.1	1920	7,8
7	3.9	1920	12.0
9	3.5	1320	12.0
⑩	4.5	1920	4.0
11	6.5	1920	5.5
⑫	5.8	1920	4.8
Слиток №2: $\rho(\text{ом см})=200.$ $\tau(\text{мк сек})$ не измерено			
1	20.0	3192	20.5
②	20.0	3432	22.5
③	16.0	3432	19.0
4	23.0	348	48.0
⑤	18.0	3432	20.0
6	26.0	3288	46.0
7	12.0	3288	90.0
⑨	16.8	3432	18.5
8	15.5	1992	22.7
⑩	16.0	3432	18.0

*Кружком обозначены силанированные образцы.

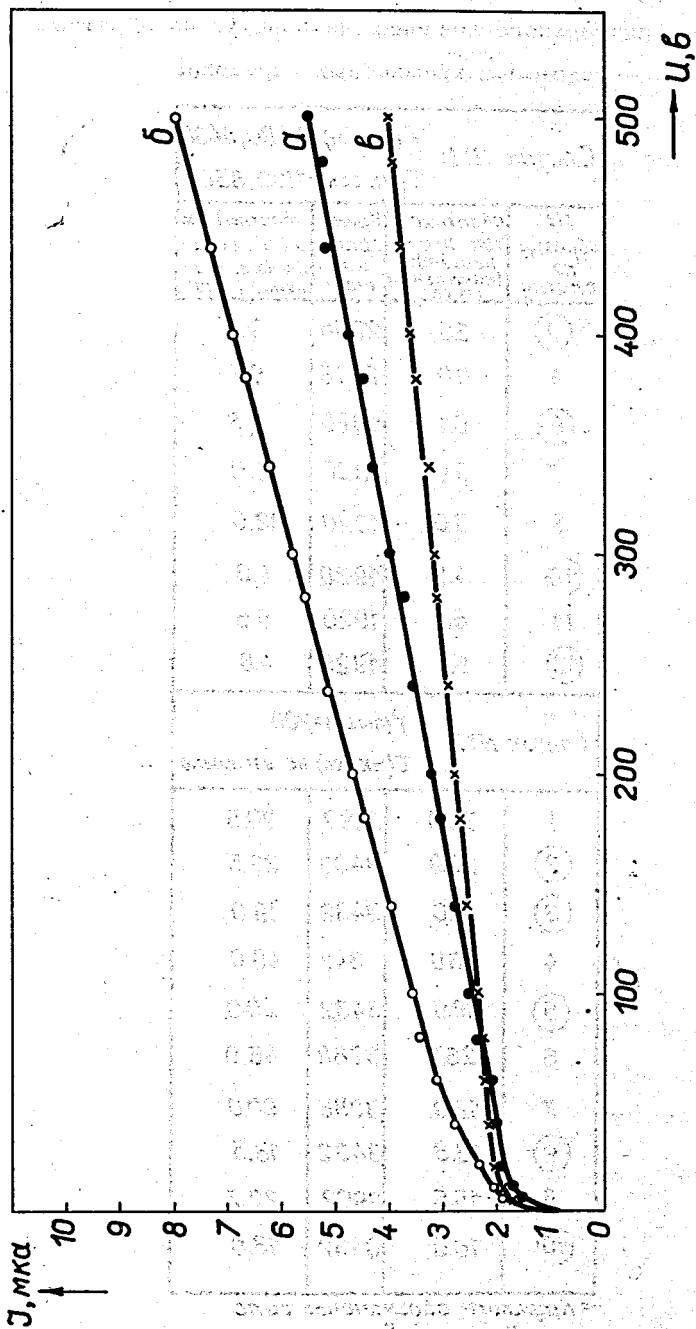


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика кремниевого образца № 15 [4]:
 а) после травления; б) после силирования; в) после сушки.

ленном р-і-п-переходе под действием температурного окисления в процессе дрейфа, часто приводит к низким режимам дрейфа (большим обратным токам и низким напряжениям). Защита р-і-п-перехода на этом этапе позволила бы значительно повысить скорость дрейфа.

Испытания по этому пункту проводились следующим образом. Образцы силанировались после диффузии лития и ставились на дрейф при температуре 110°С и напряжении обратного смещения 500 в. Рис. 2 иллюстрирует изменение обратного тока силанированного и травленного образцов в процессе дрейфа. В таблице 2 представлены обратные токи силанированных и травленных образцов, измеренные в конце дрейфа при 110°С и при комнатной температуре.

Как видно из таблицы, силанированные образцы имеют обратные токи в 2 - 3 раза меньшие по сравнению с травленными. Это указывает на то, что полисилоксановая пленка довольно хорошо защищает р-і-п-переход в процессе дрейфа, способствуя проведению дрейфа при более жестких режимах. Измерения обратных токов, проведенные сразу после дрейфа при комнатной температуре, показали некоторое несоответствие с предыдущими результатами для ряда образцов (см. таблицу 2, образцы 7 [1], 8 [1], 9 [1], 10 [1], 6 [3], 10 [3]). Возможно, это связано с изменениями в структуре пленки, происходящими под действием электрического поля и высокой температуры.

Наблюдение за образцами в течение 6 месяцев показало, что обратные токи силанированных образцов и после дрейфа остаются стабильными во времени.

Для выявления возможных нарушений в пленке полимера, происшедших в процессе дрейфа, образцы подвергались 5-минутной обработке путем погружения поочередно в спирт, ацетон, толуол, дистиллированную и водопроводную воду при комнатной температуре. На рис. 3 приведены типичные изменения обратного тока травленного и силанированного

Таблица 2

Сравнительные данные по измерению обратных токов - силанированных и травленных образцов в конце дрейфа

Слиток №1: $\rho(\text{ом см}) = 4480, 3430$ $\tau(\text{мксек}) = 1100, 850$			
№ образца по слитку	Время дрейфа (час)	Обратный ток р-і-п перехода после дрейфа $T=110^{\circ}\text{C}$ (та)	Обратный ток р-і-п перехода после дрейфа (комнат. температ. (мка))
③	113	1.0	25
4	113	4.0	8.2
5	100	5.5	23.0
⑥	100	3.5	12.0
7	100	7.0	7.0
⑧	100	1.8	9.5
9	100	5.0	6.0
⑩	100	3.0	10.0
11	100	4.5	8.0
⑫	100	3.0	8.0
13	100	7.0	26.0
14	111	3.0	31.0
⑮	111	3.0	20.0
16	111	3.0	15.0
⑰	111	2.0	10.0
Слиток №3: $\rho(\text{ом см}) = 1105, 1710$ $\tau(\text{мксек}) = 900, 1100$			
5	211	9.0	12.0
⑧	211	5.5	10.8
6	211	8.0	11.5
⑩	211	5.5	13.0

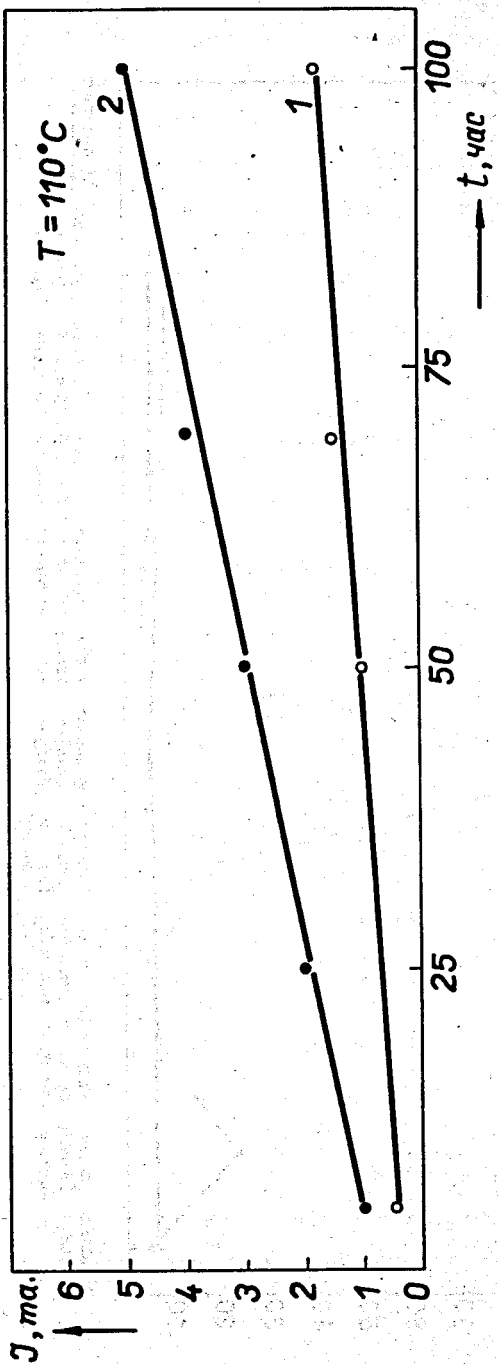


Рис. 2. Изменение обратного тока силанированного (кривая 1) и трав-
 ленного (кривая 2) образцов в процессе дрейфа. Образцы № 8 [1]
 и 9 [1].

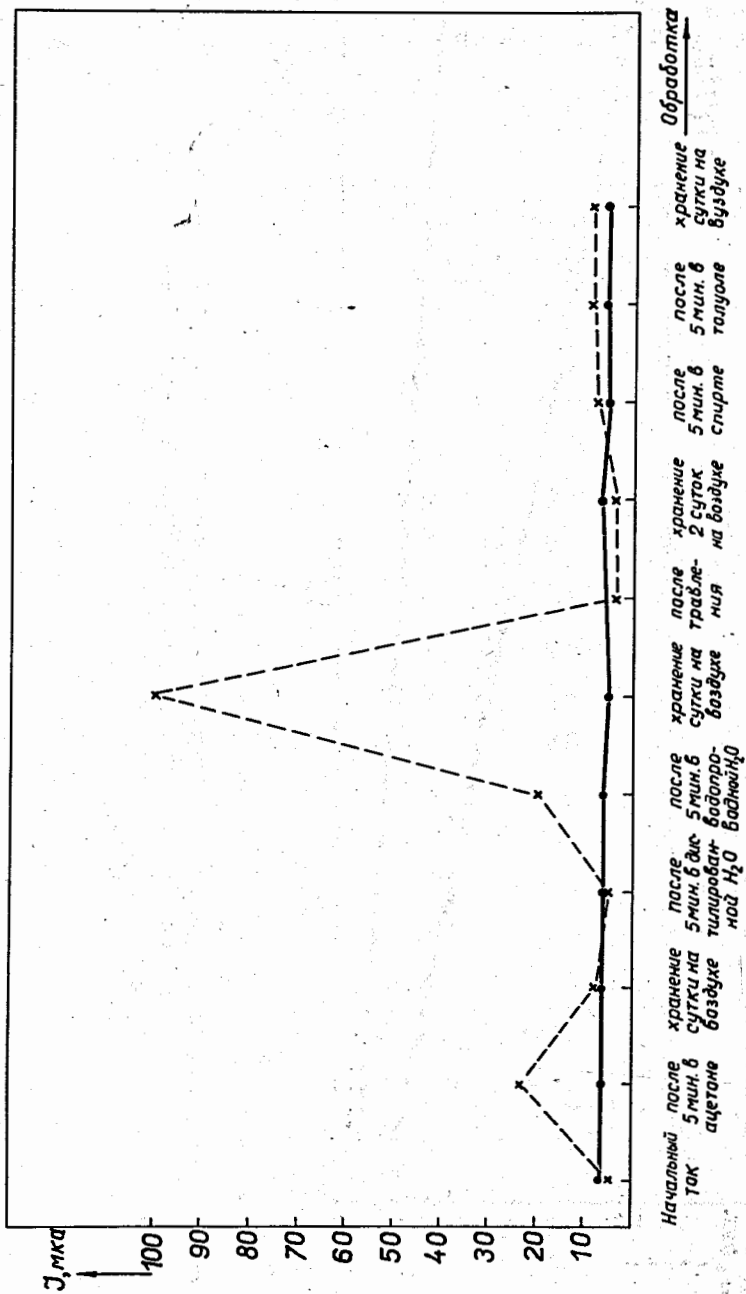


Рис. 3. Изменения обратного тока образцов №8 [1] и 7 [1] после 5-минутного выдерживания в различных средах: а) — сила-нированный; б) — — — травленный.

образцов после таких обработок. Силанированные образцы не проявляли каких-либо больших изменений обратного тока в процессе таких испытаний в отличие от травленных.

Прогревание приборов при температуре 45°C в условиях относительной влажности 95% в течение трех суток показало некоторое снижение обратных токов у силанированных образцов и резкое необратимое ухудшение у травленных (см. таблицу 3).

3. Испытания при низких температурах

Практическая работа с Si (Li) p-i-n детекторами связана с многократными резкими изменениями температуры от комнатной до -180°C .

В этих условиях важна соизмеримость коэффициентов термического расширения кремния и материала защитного покрытия для предотвращения механических напряжений.

Стабильность размеров полисилоксановой защитной пленки при изменении температуры проверялась путем воспроизведения цикла операций, обычно применяемых в работе с детекторами.

Силанированный образец помещался в вакуумную камеру с давлением 10^{-6} мм рт. ст. и охлаждался в ней до температуры жидкого азота. Затем в камеру впускался воздух комнатной температуры, в результате чего на поверхности образца конденсировалась влага.

Измерения, проведенные после каждой из этих операций, не показали существенных изменений по току.

Другая партия приборов, состоящая из силанированных и травленных образцов, погружалась непосредственно в жидкий азот 5 раз по 5 минут. После каждого погружения образцы доводились до комнатной температуры и измерялись их обратные токи. По окончании термоцикла проводилось выдерживание образцов в водопроводной воде в течение 5 минут. Результаты этих испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 3

Влияние влажности на обратные токи кремниевых р-і-п -переходов

№ образца по слитку	Обратный ток, мкА		
	Начальн.	После выдерж. 72 час при 45°С и отн. влажн. 98%	После хра- нения на воздух. 72 час.
4	6.6	9.5	14
⑥	10.5	7.5	7.8
9	4.3	11.3	16.7
⑫	8.2	5.5	6.5
14	19.8	>100	>100
⑮	12.3	9.2	8.6
16	23.5	37.5	28.5
⑰	8.7	8.8	6.7

Таблица 4

Результаты испытания силанированных кремниевых p-i-n-переходов
при низких температурах

№ образца по слитку	Обратный ток, мкА		
	Начальный	После 5-кратного испытания в жидком азоте	После 5 мин. обработки в водопров. воде
6	10.0	8.0	8.5
10	8.0	5.5	6.0
12	6.8	5.7	6.0
15	12.0	8.0	8.0
17	8.0	10.0	14.0

Другие измерения

Для оценки влияния силанирования на электрофизические свойства поверхности использовался метод контактной разности потенциалов (КРП)^{/4/}.

Измерялась КРП поверхности кремниевого образца после различных химических обработок.

Результаты измерений представлены на рис.4. Из рисунка видны близкие значения КРП силанированной и травленной поверхностей, лежащие в интервале 0,5 - 0,7 в. Это обстоятельство говорит о том, что в результате силанирования на поверхности перехода образуется пленка n -типа проводимости.

Замечательным свойством защитного полисилоксанового покрытия является его тонкая структура, что дало возможность с успехом применить метод светового зонда^{/5/} для определения толщины p - , i - и n - областей силанированных образцов во время дрейфа.

Выводы

Представлены результаты по стабилизации поверхности кремневых $p-i-n$ детекторов методом силанирования.

Показано, что полисилоксановая пленка, полученная при температуре полимеризации $60-70^{\circ}\text{C}$, с успехом защищает $p-i-n$ переход в процессе длительного хранения в невключенном состоянии.

Показана значительно лучшая стабильность обратных токов силанированных образцов во времени по сравнению с травленными.

Проведены испытания термической и электрической прочности защитного покрытия, используя процесс дрейфа. Отмечаются более высокие режимы дрейфа для силанированных $p-i-n$ переходов по сравнению с травленными.

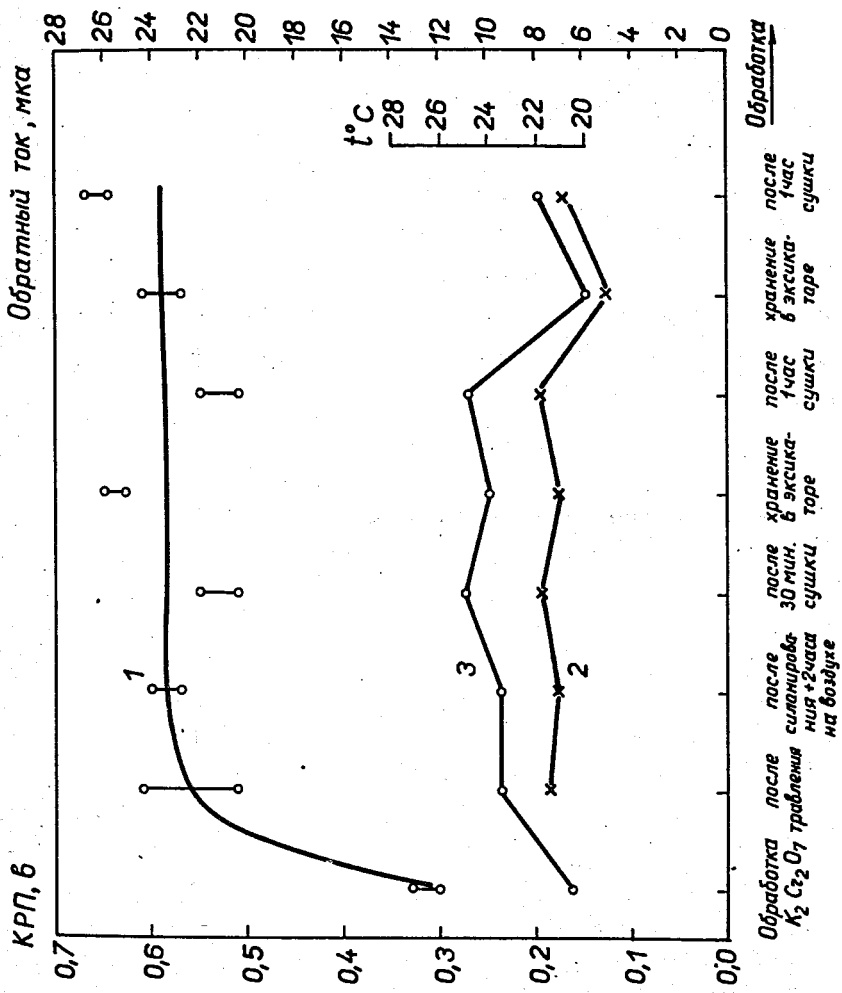


Рис. 4. Изменение КРП (кривая 1) и обратного тока (кривая 2) кремниевого образца с шириной i -области 6,25 мм после различных обработок. Кривая 3 - изменения комнатной температуры.

Установлена высокая стабильность силанированных образцов к воздействию низкой температуры, повышенной влажности, а также к ряду органических реагентов.

Измерением КРП показано, что силанирование способствует образованию на поверхности перехода пленки n - типа проводимости.

Л и т е р а т у р а

1. К.А. Андрианов. Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции. Москва-Ленинград, 1961.
2. J. Schwarts. Electrochem. Soc., 106, 871 (1959).
3. Е.С. Мягкова, А.Н. Курнос, А.В. Климовицкая. Вопросы радиоэлектроники, выпуск 3, серия II, стр. 61 (1964).
4. В.С. Васильев, Л.А. Пермякова. Препринт ОИЯИ 2798, Дубна, 1966.
5. В.С. Васильев, Б.М. Головин, Б.П. Осипенко, А. Червонко. ПТЭ, №4, стр. 206 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

11 июня 1969 года.