

УДК 621.383:621.315.5

Формирование охранного кольца лавинного фотодиода на основе гетероструктуры InGaAs/InP

А. К. Будтолаев, Т. Н. Гришина, П. Е. Хакуашев, И. В. Чинарева

Авторами исследовалась возможность подавления раннего краевого пробоя в планарных лавинных фотодиодах на основе гетероэпитаксиальных структур InP/InGaAs. Для этого использовалась структура с заглубленной центральной частью и мелкой периферией, созданная путем жидкостного химического травления с последующей одностадийной диффузией цинка. Определены скорость травления эпитаксиального InP в различных травителях. Подбран состав травителя и оптимальные режимы его использования. В результате использования жидкостного химического травления верхнего эпитаксиального слоя InP в смеси кислот HCl:HNO₃:H₃PO₄ и одностадийной диффузии Zn была получена конфигурация p–n-перехода с заглубленной на 0,5 мкм центральной областью и мелкой периферией (охранным кольцом) на глубине 1,3 мкм. Таким образом, в результате исследования была показана возможность использования описанного метода для предотвращения раннего краевого пробоя в лавинном фотодиоде на основе гетероструктуры InP/InGaAs, особенно для производства коммерческих ЛФД.

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

Ключевые слова: планарный лавинный фотодиод, гетероструктура, InGaAs/InP, жидкостное химическое травление, травитель, глубина p–n-перехода, вольт-амперные характеристики.

Введение

Для предотвращения раннего краевого пробоя в планарных лавинных фотодиодах (ЛФД) на основе InGaAs/InP часто используют структуру p–n-перехода с заглубленной центральной областью и мелкой периферией [1–5], показанной в деталях на рис. 1.

Однако реализация данной структуры, как правило, требует специального, дорогостоящего оборудования, что сдерживает, в определенной степени, производство коммерческих ЛФД на основе InGaAs/InP.

Целью данной работы являлась разработка более простого способа получения структуры с

охранным кольцом в виде заглубленной центральной области и мелкой периферией с целью подавления раннего краевого пробоя планарного лавинного диода. Конкретно, требуется разработать способ, позволяющий обеспечить локальное травление в активной области верхнего эпитаксиального слоя InP на глубину $0,4 \pm 0,1$ мкм с минимально допустимым разбросом глубины травления по пластине и от пластины к пластине

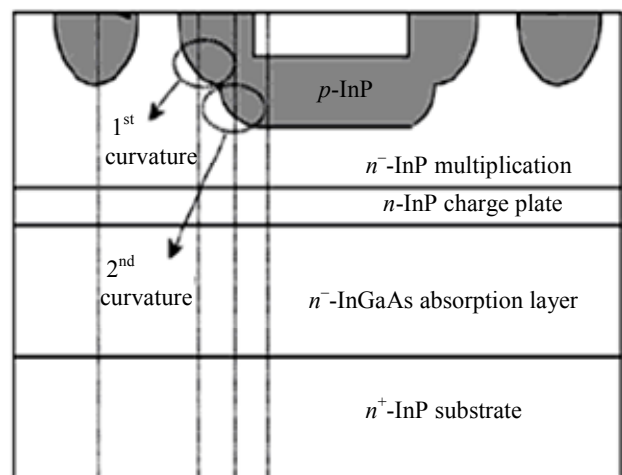


Рис. 1. Структура ЛФД с заглубленной активной областью и одностадийной диффузией.

Будтолаев Андрей Константинович, ведущий инженер-технолог.

Гришина Татьяна Николаевна, главный специалист.

Хакуашев Павел Евгеньевич, зам. начальника ПТК по производству.

Чинарева Инна Викторовна, ведущий инженер-технолог.

АО «НПО «Орион».

111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Тел. (495) 672-20-10. E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 5 октября 2016 г.

© Будтолаев А. К., Гришина Т. Н., Хакуашев П. Е., Чинарева И. В., 2016

Подбор травителя для травления эпитаксиального InP

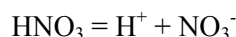
Для реализации ЛФД с конкурентоспособными параметрами необходимо, как уже сказано, обеспечить локальное травление в активной области верхнего эпитаксиального слоя InP на глубину $0,4 \pm 0,1$ мкм с минимально допустимым разбросом глубины травления по пластине и от пластины к пластине.

Эксперименты проводились как на монокристаллическом, выращенном методом Чохральского в направлении $(100) \pm 0,1$, *n*-типа проводимости (с концентрацией носителей не более 1×10^{16} см⁻³ и с плотностью дислокаций не более 1×10^5 см⁻²), так и на эпитаксиальном InP, выращенном в составе эпитаксиальной структуры методом МОС-гидридной эпитаксии, причем с концентрацией носителей не более 5×10^{15} см⁻³.

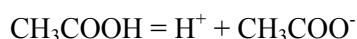
Следует заметить, что подбор состава травителей во многом носит чисто эмпирический характер. Единые научно обоснованные критерии выбора их состава до сих пор отсутствуют. В основе каждого травителя должны присутствовать два обязательных компонента: окислитель и растворитель оксида (комплексобразователь).

В качестве окислителя могут быть использованы минеральные кислоты HNO₃, H₂SO₄, пероксиды H₂O₂, комплексные соли K₂Cr₂O₇.

Как растворитель оксида широко используются галогеносодержащие кислоты HF, HCl, гидроокислы KOH, NaOH и некоторые другие вещества. Вода, в зависимости от условий применения, может выступать и в роли окислителя, и в роли комплексобразователя. Кроме основных компонентов, в состав травителей часто вводят регуляторы скорости травления — замедлители или ускорители. Среди ускорителей наибольшее распространение получили карбоновые кислоты и среди них уксусная кислота. Механизм работы замедлителя кратко сводится к следующему: все компоненты травителя в растворе находятся в диссоциированном состоянии, и степень их активности по отношению к поверхности полупроводника непосредственно связана со степенью их диссоциации:



Если ввести в состав травителя значительное количество уксусной кислоты, это приведет, вследствие ее диссоциации, к появлению дополнительного количества протонов:



и, согласно принципу Ле Шателье, это сместит равновесие в реакциях диссоциации основных

компонентов влево, уменьшая их активность в процессе растворения. Следовательно, процесс замедлится. Помимо этого, многие карбоновые кислоты имеют сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости (для CH₃COOH $\xi = 6,2$), в то время как минеральные кислоты характеризуются высоким значением этого параметра (для HNO₃ $\xi = 15—20$). Введение уксусной кислоты в состав растворов приводит к снижению его средней диэлектрической проницаемости и, в конечном счете, снижает степень диссоциации минеральных кислот, замедляя реакцию их взаимодействия с полупроводником. Механизм действия замедлителя имеет каталитическую природу.

Ускорители в большинстве случаев работают как дополнительные активные окислители полупроводника, увеличивая суммарную скорость процесса травления, если комплексобразователь присутствует в достаточном количестве. В качестве ускорителей используют тяжелые галогены Br₂, I₂, соответствующие кислоты (HBr, HI) или соли (KBr, NaI). Роль дополнительного окислителя здесь играет атомарный кислород, выделяющийся в процессе химической реакции.

Полупроводниковые соединения с алмазоподобной решеткой характеризуются полярностью структуры и чередованием атомных слоев, образованных атомами металла и металлоида. Различие электроотрицательностей элементов, образующих бинарное соединение, определяет наличие значительной доли ионной связи за счет смещения электронной плотности ковалентных связей в сторону атома металлоида. Ввиду сильного различия химических свойств металла и металлоида, образующих соединение, выбор травителя, одинаково хорошо полирующего металлические и металлоидные плоскости, в значительной степени затруднен [6].

Травитель HCl:HNO₃:CH₃COOH:H₂O₂ = 1:6:1:1, используемый ранее для травления мезы в гетероструктуре [7] не может использоваться из-за большой скорости травления.

Травитель HCl:CH₃COOH:H₂O₂ = 1:1:1, используемый авторами для вытравливания меток совмещения в InP на глубину 0,1—0,2 мкм, не может быть использован из-за малой скорости травления. Увеличение времени травления не приводит к увеличению глубины.

Известно, что HCl обладает наибольшей реакционной способностью по отношению к InP, поэтому был опробован травитель с изменением в сторону увеличения концентрации HCl, а именно, HCl:CH₃COOH:H₂O₂ = 2:1:2. Но это не дало желаемого эффекта. Поэтому необходимо было продолжить работу в направлении оптимизации состава травителя.

Руководствуясь общими принципами жидкостного травления двойных соединений A_3B_5 и на основании изучения литературных данных [8, 9], нами были выбраны три травителя с известными скоростями травления InP:

- 1) $HNO_3:HCl:CH_3COOH = 1:3:5$;
- 2) $H_3PO_4:HCl:H_2O_2 = 1:3:5$;
- 3) $HCl:HNO_3:H_3PO_4 = 3:7:5$

Система травителей на основе H_2SO_4 в нашей работе не рассматривалась. Эти травители имеют селективный характер травления для различных кристаллографических ориентаций, очень чувствительны к точечным дефектам, характерных для слоев, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксией, а также дают отрицательный угол наклона травления, что приведет возможному разрыву выделяемых в дальнейшем металлических контактов.

Все исследованные травители химически агрессивны, поэтому стояла задача выбрать защитное покрытие, позволяющее, с одной стороны, сохранить маскирующие свойства и размеры выделенных элементов (несколько десятков микрон), а с другой стороны, обеспечить требуемую глубину травления (не более 1 мкм). Этим требованием в полной мере отвечает позитивный фоторезист ФП-9120-1. При толщине пленки фоторезиста 1,2 мкм и задублении (при 120 °С в течение 20 минут), он является достаточной защитой для плазмохимического травления пленки Si_3N_4 с последующим травлением гетероструктур в выбранных травителях на указанную глубину.

Контроль глубины травления осуществлялся после удаления фоторезиста профилометром Dektak.

При травлении в HNO_3 на поверхности InP образуется окисная пленка, и растворение продуктов реакции прекращается. При добавлении в HNO_3 ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) окисления поверхности не наблюдается [10].

Реакция смешивания составных частей травителя — экзотермическая, т.е. сопровождается выделением большого количества тепла. В горячем травителе травление идет с большой скоростью и возможно отслаивание защитной пленки фоторезиста, поэтому перед травлением образцов травитель необходимо охладить до температуры 21 ± 1 °С. Все три травителя выдерживались после приготовления не менее 1 часа. Экспериментальные результаты травления приведены в таблице.

Наилучший результат показал травитель № 3. При выдержке травителя № 3 в течение суток после приготовления была получена гладкая, блестящая поверхность травления при стабильной скорости травления ~ 300 А/с. Для обеспечения глубины травления до 1 мкм необходимое время травления не превышает 35 с. Повторение травления на других образцах подтвердило воспроизводимость результатов.

Сравнение выбранного травителя ($HCl:HNO_3:H_3PO_4 = 3:7:5$) с ранее используемым ($HCl:CH_3COOH:H_2O_2 = 1:1:1$) по скорости травления приведено на рис. 2.

Таблица

Экспериментальные результаты травления

№ травителя	Время травления, с	Глубина травления, мкм	Качество поверхности
Выдержка травителя 1 час			
1	15	неравномерная	окисленная, матовая с выявленными дефектами
2	180	0,06	полированная, гладкая
3	30	0,8	матовая
Выдержка травителя 1 сутки			
1	30	1	полированная, блестящая
2	180	—	нетравленная
3	30	0,7	полированная, блестящая

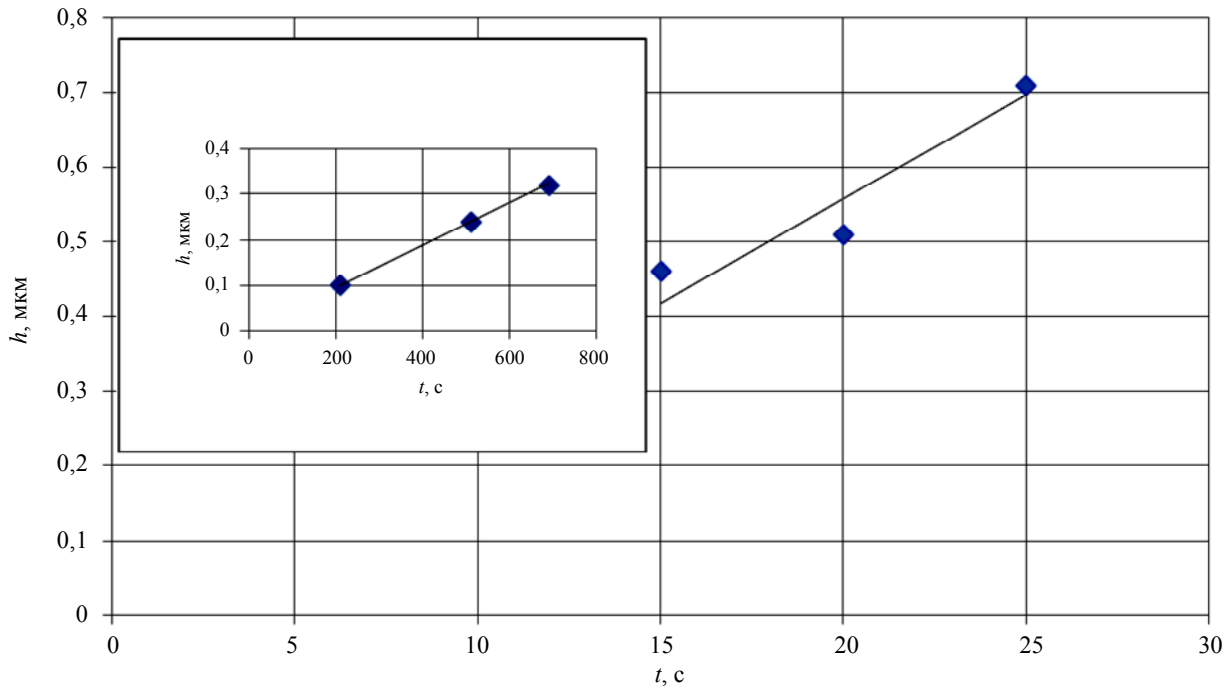


Рис. 2. Зависимость от времени t глубины h травления InP в травителе $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 3:7:5$; на вставке то же для травителя $\text{HCl}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1:1$.

Типичный профиль локального травления InP после удаления маски фоторезиста приведен на рис. 3.

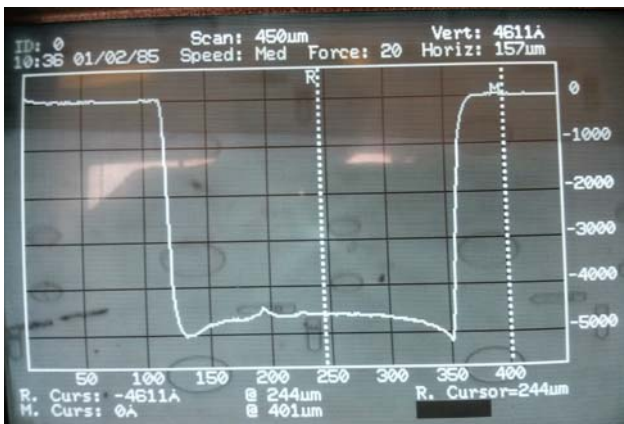


Рис. 3. Фото с экрана профилометра Dektak. Профиль результата локального травления InP в $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 3:7:5$, время травления — 15 с.

Изготовление и исследование образцов

Выбранный травитель использовался для изготовления образцов лавинных фотодиодов диаметром активной области 250 мкм по планарной технологии.

Для изготовления ЛФД использовалась эпитаксиальная структура, выращенная методом МОС-

гидридной эпитаксии. Структура состоит из следующих слоев, выращенных на подложке n -InP, легированной серой до концентрации $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$:

- n -InGaAs-поглощающий слой с концентрацией $N = 7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и толщиной $d = 2,1 \text{ мкм}$;
- три нелегированных буферных InGaAsP-слоя различного состава, соответствующих длине волны края собственного поглощения соединений, равных соответственно $\lambda_1 = 1,1$, $\lambda_2 = 1,3$ и $\lambda_3 = 1,5 \text{ мкм}$, предназначенных для устранения барьера для дырок на границе раздела InGaAs/InP, толщиной 0,5 мкм каждый;
- зарядный легированный кремнием n^+ -InP слой с концентрацией $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 0,3 мкм;
- умножающий нелегированный n -InP слой с концентрацией $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 3,6 мкм.

В качестве маскирующей, защитной и просветляющей пленки использовался низкотемпературный плазмохимический Si_3N_4 . Отверстия в защитной пленке вскрывались стандартным фотолитографическим методом с использованием плазмохимического травления. Внешний диаметр охранного кольца 300 мкм. При этом p - n -переход формировался диффузией Zn_3P_2 в откаченной и запаянной кварцевой ампуле. В качестве контактной металлизации к p - и n -областям использовалось золото с подслоем титана.

Профиль окна под диффузию цинка с углубленной центральной частью показан на рис. 4.



Рис. 4. Фото с экрана профилометра Dektak. Профиль окна под диффузию с углубленной центральной частью.

Травление на глубину 0,5 мкм и последующая диффузия цинка на глубину 1,3 мкм позволило уменьшить толщину умножающего слоя в InP до 1,8 мкм под активной областью, в то время как толщина умножающего слоя под охранным кольцом составила 2,3 мкм.

На изготовленных таким образом фотодиодах снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ), показанные на рис. 5.

Исследование ВАХ тестовых элементов после диффузии и диффузии в травленную область показали, что травление на глубину 0,5 мкм дает разницу по напряжению пробоя между активной областью и охранным кольцом в 10 ± 2 В, что подтверждает возможность использования разработанного авторами метода жидкостного химического травления для подавления краевого пробоя при изготовлении ЛФД на гетероструктурах InGaAs/InP.

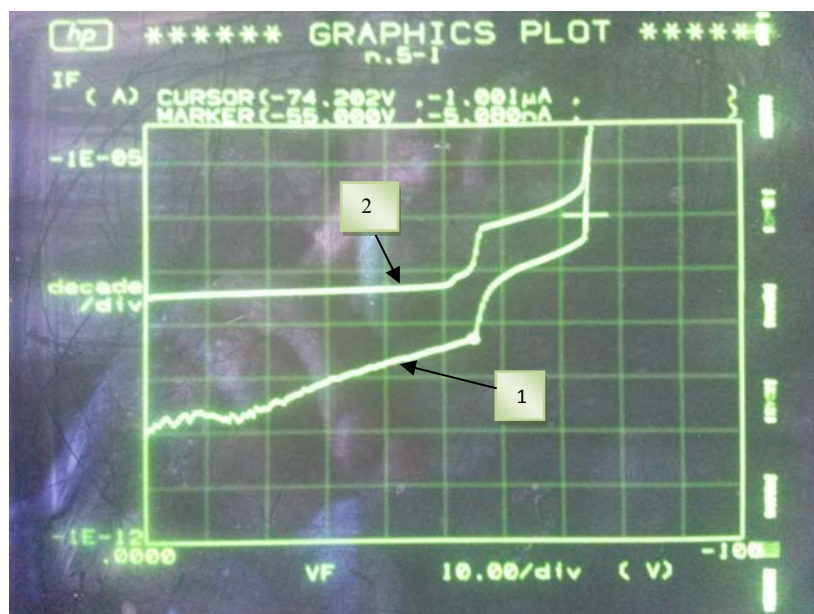


Рис. 5. Фото с экрана осциллографа. Вольт-амперные характеристики ЛФД с углубленной центральной частью на основе гетероструктур. 1 — темновой ток, 2 — фототок с включенным осветителем микроскопа.

Заключение

Проведенные в работе исследования позволили выбрать состав, концентрацию и режимы рабо-

ты кислотного травителя $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 3:7:5$ для получения структуры с охранным кольцом в виде углубленной центральной области и мелкой периферией с целью подавления раннего краевого

пробоя планарного лавинного диода. Разница в напряжениях пробоя активной области и охранного кольца составила в среднем 10 В при глубине травления умножающего слоя InP 0,5 мкм. Простота данного способа, не требующего специального, дорогостоящего оборудования, делает его особенно привлекательным для производства коммерческих ЛФД на основе InGaAs/InP.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarof L. E., Bruce R., Knight D. G., Yu J., Kim H. B., and Baird T. // IEEE Photonics Technology Letters. 1995. Vol. 7. No. 11.
2. Sungmin Hwang, Jongin Shim, and Kyungyul Yoo // Journal of the Korean Physical Society. 2006. Vol. 49. No. 1. P. 253.

3. LI Bin, YANG Huai-Wei, GUI Qiang, YANG Xiao-Hong, WANG Jie, WANG Xiu-Ping, LIU Shao-Qing, HAN Qin // Chin. Phys. Lett. 2012. Vol. 29. No. 11.
4. Bongyong Leea, Hongil Yoona, Kyung Sook Hyunb, Yong Hwan Kwonc, Ilgu Yuna // Microelectronics Journal. 2004. Vol. 35. P. 635.
5. Kyung-Sook Hyun, Youngmi Paek, Yong-Hwan Kwona, Ilgu Yunb, and El-Hang Leec // Proceedings of SPIE. 2003. Vol. 4999.
6. Пичугин И. Г., Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1984.
7. Андреев Д. С., Гришина Т. Н., Мищенко Т. Н., Трищенко М. А., Чинарева И. В. // Прикладная физика. 2014. № 4. С. 90.
8. Clawson A. R. Guide to references on III-V semiconductor chemical etching. — Materials Science and Engineering, 2001.
9. Bandaruz P. and Yablonovitch E. // Journal of the Electrochemical Society. 2002. Vol. 149. No. 11. P. G599.
10. Гладков В. М., Назев В. А., Рзаев Ф. Р. // Обзор по ЭТ. 1974. Вып. 10. С. 243.

Method of guard ring forming in the avalanche photodiodes based on the InGaAs/InP heterostructure

A. K. Budlotaev, T. N. Grishina, P. E. Khakuashev, and I. V. Chinaryova

Orion R&P Association
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

Received October 5, 2016

The authors have investigated the possibility of early edge breakdown suppression in the planar avalanche photodiodes based on the InP/InGaAs heteroepitaxial structures. For this purpose, a structure with sunken central and shallow peripheral areas was used, made by wet chemical etching with subsequent one-step zinc diffusion. An epitaxial InP etching rate was determined for various etching agents. The etching agent composition and modes of use have been chosen. Upon wet chemical etching of the InP upper epitaxial layer in the HCl:HNO₃:H₃PO₄ acid mixture and one-step Zn diffusion, a p-n junction configuration was produced with the 0.5 deep sunk central area and the 1.3 μm deep shallow peripheral area (the guard ring). So, the fulfilled investigation demonstrates the possibility of applying of the described method for preventing the early edge breakdown in the avalanche photodiodes based on InP/InGaAs, especially for commercial production of avalanche photodiodes.

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

Keywords: planar avalanche photodiode, heteroepitaxial structures, InGaAs/InP, wet chemical etching, etchant, p-n junction configuration, deep, volt-ampere characteristics.

REFERENCES

1. L. E. Tarof, R. Bruce, D. G. Knight, J. Yu, H. B. Kim, and T. Baird, IEEE Photonics Technology Letters 7 (11), (1995).
2. Sungmin Hwang, Jongin Shim, and Kyungyul Yoo, Journal of the Korean Physical Society 49 (1), 253 (2006).
3. LI Bin, YANG Huai-Wei, GUI Qiang, YANG Xiao-Hong, WANG Jie, WANG Xiu-Ping, LIU Shao-Qing, and HAN Qin, Chin. Phys. Lett. 29 (11), (2012).
4. Bongyong Leea, Hongil Yoona, Kyung Sook Hyunb, Yong Hwan Kwonc, and Ilgu Yuna, Microelectronics Journal 35, 635 (2004).
5. Kyung-Sook Hyun, Youngmi Paek, Yong-Hwan Kwona, Ilgu Yunb, and El-Hang Leec, Proc. SPIE 4999, (2002).
6. I. G. Pichugin and Yu. M. Tairov, Technology of Semiconductors Devices (Vysshaya Shkola, Moscow, 1984) [in Russian].
7. D. S. Andreev, T. N. Grishina, T. N. Mishchenkova, M. A. Trishenlov, and I. V. Chinareva, Prikl. Fiz., No. 4, 90 (2014).
8. A. R. Clawson, Guide to references on III-V semiconductor chemical etching (Materials Science and Engineering, 2001).
9. P. Bandaruz and E. Yablonovitch, Journal of the Electrochemical Society 149 (11), G599 (2002).
10. V. M. Gladkov, V. A. Nagiev, and F. R. Rzaev, Obzor ET, No. 10, 243 (1974).