

07.2

Электрохимическое осаждение контактных материалов к мощным фотоэлектрическим преобразователям на основе GaSb

© С.В. Сорокина, А.В. Малевская, М.В. Нахимович, В.П. Хвостиков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: svsorokina@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2024 г.

В окончательной редакции 25 июня 2024 г.

Принято к публикации 13 июля 2024 г.

Исследовано влияние материала, толщины и условий формирования проводящего слоя контакта на морфологию токосборных шин, фактор заполнения вольт-амперных характеристик и эффективность фотоэлектрического преобразователя на основе антимонида галлия.

Ключевые слова: омический контакт, проводящий слой, электрохимическое осаждение, фотоэлектрический преобразователь.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59127.20037

Все больше авторов уделяет внимание постростовому формированию омических контактов к полупроводниковым приборам, в том числе к приборам на основе GaSb. Повышение качества металлизации достигается за счет выбора новых материалов [1–8], подбора условий формирования и вжигания контактов [1–9], анализа их деградации под внешними воздействиями [10–14]. Для уменьшения потерь на внутреннем сопротивлении мощного полупроводникового прибора, в частности фотоэлектрического преобразователя (ФЭП), обеспечения качественной разварки внешних выводов и снижения их разогрева при протекании токов большой плотности требуется повышать толщину омических контактов. Напыление с использованием LOR-резистов [8], как правило, применяется для контактов толщиной менее $1\ \mu\text{m}$. В противном случае возрастает стоимость технологии за счет ощутимого расхода дорогостоящих металлов. Контакты толщиной $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ предпочтительнее наращивать осаждением в электролитах [13,14]. Исследование потенциала и путей улучшения таких контактных систем в технологии ФЭП — цель настоящей работы.

Отрабатывалась технология изготовления омических контактов к высоколегированному антимониду галлия ($p^+ \geq 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$) и фронтальной поверхности мощных ФЭП, полученных диффузией цинка в подложку GaSb [15]. На этапе постростовой обработки контакт формировался напылением адгезионного (Cr, Ti или Ni толщиной $10\ \text{nm}$) и нижнего проводящего слоя Au или Ag ($200\text{--}300\ \text{nm}$). Напыленный контакт (1 на рис. 1) вжигался в атмосфере водорода при температуре $\sim 175^\circ\text{C}$, после чего усиливался до толщины $\sim 2\text{--}5\ \mu\text{m}$ электрохимическим осаждением верхнего проводящего слоя золота или серебра (2 на рис. 1). Наращивание золота проводилось при температуре $55\text{--}60^\circ\text{C}$ с использованием цианистого электролита золочения, серебра — при комнатной температуре ($18\text{--}23^\circ\text{C}$) из железосинеродистого электролита серебрения. Для предотвращения

проплавления контакта в процессе монтажа поверх проводящей пленки формировался барьерный слой никеля ($0.1\ \mu\text{m}$). В свою очередь для защиты никеля от воздействия окружающей среды был нанесен тонкий инертный поверхностный слой золота ($0.2\ \mu\text{m}$), не подверженного окислению даже при высокой температуре на фотоэлементе.

Высокое качество омического контакта и проведенных постростовых операций должно подтверждаться:

- хорошей адгезией к полупроводниковой структуре;
- соответствием топологии контактной сетки и минимальным разрастанием металлизации в ширину;
- низкой шероховатостью поверхности, целостностью осаждаемых слоев и отсутствием пустот как в осаждаемых металлических пленках, так и на их гетерограницах;
- высокими выходными параметрами ФЭП, в частности значением фактора заполнения вольт-амперной характеристики (FF).

Электрохимическое наращивание контактных материалов проводилось через маску фоторезиста (3 на рис. 1), обеспечивающую высокую точность задания топологии прибора. Осаждение серебра из железосинеродистого электролита серебрения велось при комнатной температуре, что позволило исключить процесс задубливания фоторезиста и получать слой с ровными боковыми стенками и резкими, точно определяемыми границами (рис. 1, с). При этом за счет пластичности осажденного серебра удалось добиться ровных стенок контактных шин и хорошей адгезии к полупроводнику даже при толщине пленки $5\text{--}6\ \mu\text{m}$. Морфология поверхности контактов исследовалась на растровом электронном микроскопе Camscap и с использованием сканирующего стилусного профилометра.

Применение цианистого электролита золочения для наращивания золота приводило к разрушению маски фоторезиста из-за воздействия ионов CN^- . Снижение

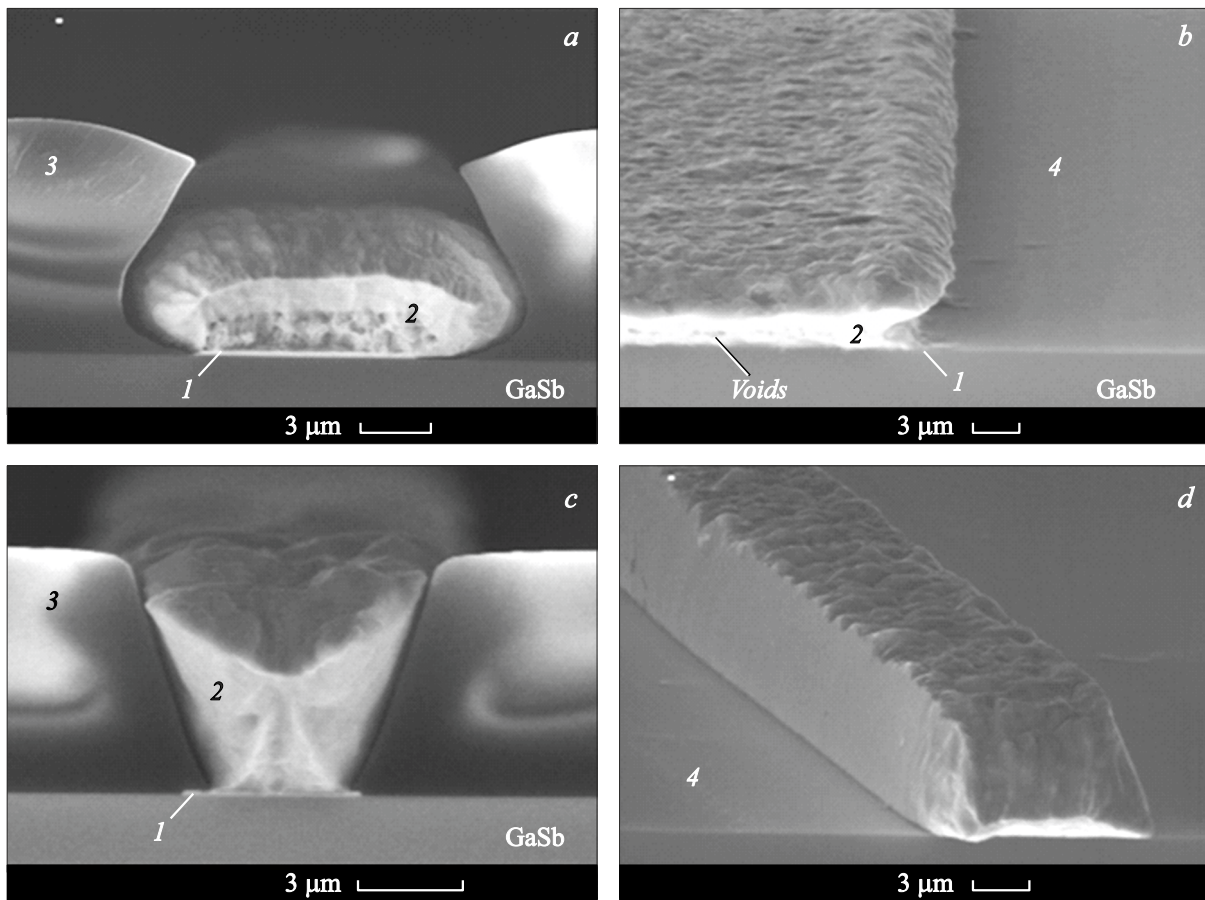


Рис. 1. Микрофотографии контактных полосков к ФЭП на основе GaSb, сформированных напылением (1) и электрохимическим осаждением (2) пленок металла. *a, b* — проводящий слой золота, *c, d* — проводящий слой серебра. 3 — маска фоторезиста, 4 — фоточувствительная область.

Разрастание осажденного в электролите контакта

Толщина проводящего слоя контакта <i>d</i> , μm	Ширина контакта, μm	Затенение поверхности полосковыми контактами, %	Общее затенение поверхности (периферической шиной и полосковыми контактами), %
0.9*	8.2	4.0	42.8
1.2*	10.25	5.0	43.8
2.1*	10.7	5.2	43.5
3.1*	12.3	6.0	44.0
5.0**	14.3	7.0	44.6

* Контакт с проводящим слоем Au.

** Контакт с проводящим слоем Ag. Осаждение проводилось по маске фоторезиста с положительным наклоном боковой стенки.

степени разрушения фоторезиста возможно при его термическом задублении. Однако при этом происходило искажение профиля боковой стенки маски (рис. 1, *a*), что сказывалось на снижении точности формирования контактов за счет разрастания золота в фоточувствительную область ФЭП (4 на рис. 1, *b*). В таблице приведен пример такого разрастания по мере увеличения толщины проводящего слоя контакта. Следует подчеркнуть, что

разрастание контактных полосков нужно учитывать при разработке шаблонов для фотолитографии: окно под осажденный в электролите контакт должно быть меньше окна под напыление. В приведенном в таблице примере заданная в фотошаблоне ширина полосков составляла 8 и 10 μm соответственно.

В представленных на рис. 1, *c* образцах электрохимическое осаждение серебра проводилось по маске фото-

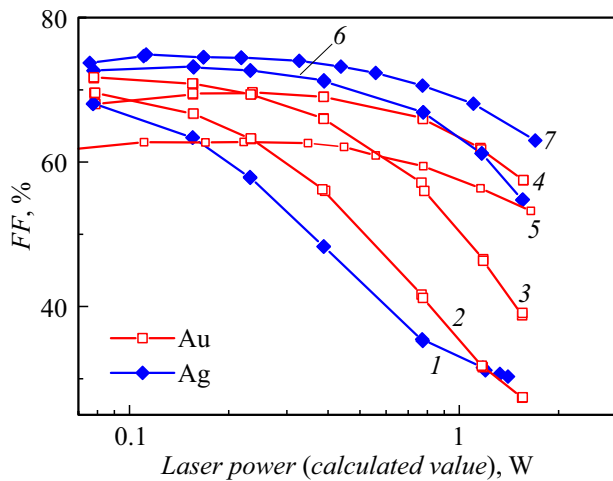


Рис. 2. FF фотоэлектрических преобразователей лазерного излучения с Ag (1, 6, 7) и Au (2–5) в проводящих слоях контактной сетки в зависимости от мощности падающего излучения лазера с длиной волны 1550 nm. Толщина слоев d , μm : 1 — 1.4, 2 — 1.9, 3 — 2.5, 4, 6 — 2.7, 5 — 3.6, 7 — 5. Электрохимическое осаждение серебра проведено при положительном наклоне боковой стенки фоторезиста.

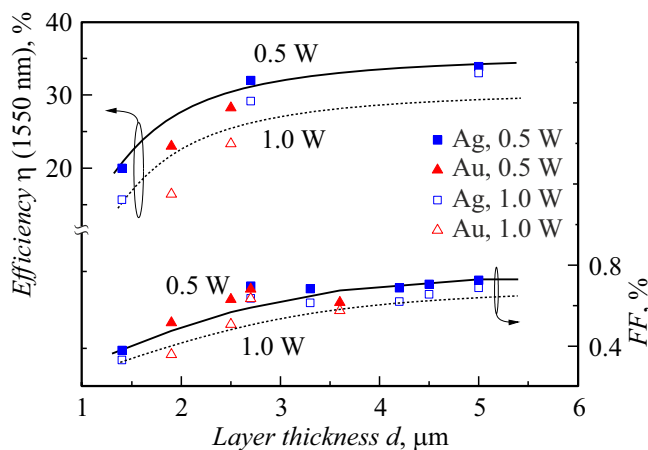


Рис. 3. Изменение FF и монохроматической ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) эффективности по мере роста толщины проводящего слоя фронтального контакта. Данные представлены для мощности падающего излучения лазера 0.5 и 1.0 W.

резиста с положительным профилем наклона боковой стенки. Для снижения разрастания толстых ($5\text{--}6 \mu\text{m}$) серебросодержащих контактов и уменьшения затенения ФЭП рекомендованы маски с вертикальными боковыми стенками или с их отрицательным наклоном. В этом случае ровные стенки контактных шин осаждаются в строгом соответствии с заданной топологией прибора, без разрастания в фоточувствительную область чипа (4 на рис. 1, d).

Преимущество золотых контактов в сравнении с серебросодержащими заключается в высокой инертности материала, что актуально для приборов, предназначен-

ных для работы в агрессивных условиях окружающей среды. Достоинствами серебра в сравнении с золотом являются лучшая удельная проводимость и меньшее проникновение контакта в глубь полупроводниковой структуры. Преимущество температурно-временной стабильности серебросодержащих контактов относительно золотосодержащих аналогов обсуждалось ранее в [14]. В настоящей работе сделан акцент на определении влияния толщины и материала контакта на фактор заполнения вольт-амперной характеристики FF и эффективность η ФЭП лазерного излучения. При равной толщине проводящих пленок замена Au на Ag приводит к снижению сопротивления растекания и, следовательно, к росту FF (рис. 2). Данные представлены в зависимости от мощности падающего излучения лазера с длиной волны 1550 nm.

При увеличении толщины проводящего слоя обоих материалов наблюдается снижение омических потерь ФЭП (рис. 2, 3). Критическое падение FF при толщине золота $d = 3.6 \mu\text{m}$ следует связывать с механической деформацией толстых пленок, приводящей к частичному отрыву металлизации от полупроводника. Серебро — более пластичный материал, поэтому указанные явления выражены в меньшей степени. Подбор режимов осаждения позволил повысить толщину проводящего слоя до $5 \mu\text{m}$ при сохранении механического контакта со структурой. Рис. 3 иллюстрирует монотонный рост FF до 73 и 69% по мере увеличения толщины проводящего слоя для значений мощности падающего излучения 0.5 и 1.0 W соответственно. При увеличении толщины контакта от 3 до $5 \mu\text{m}$ его разрастание в ширину составляет $\sim 2 \mu\text{m}$, что повышает на $\sim 1\%$ потери на затенение. Дальнейшее наращивание толщины металлизации представляется нецелесообразным: кривые $FF(d)$ и $\eta(d)$ стремятся к насыщению. Приведенные на рис. 2, 3 результаты относятся к электрохимическому наращиванию пленок Au–Ni–Au или Ag–Ni–Au на предварительно напыленную контактную сетку Cr–Au, а также использованию маски фоторезиста с положительным наклоном боковой стенки. Наибольшие значения монохроматической эффективности таких ФЭП ($\eta = 33.5\text{--}34\%$, длина волны 1550 nm) достигаются при лазерной мощности менее 1.0 W.

Улучшение морфологии серебросодержащих контактов (рис. 1, d) возможно при двухэтапном наращивании Ag с повышением плотности тока от $0.005\text{--}0.01$ до $0.04\text{--}0.05 \text{ mA/mm}^2$, горизонтальном расположении структуры и анода в электролите и периодической вибрации анода. Подробнее вопросы электрохимического осаждения пленок Ag рассмотрены в работе [16]. Формирование толстых серебросодержащих контактов с вертикальным профилем стенок обеспечит в дальнейшем снижение общего затенения поверхности более чем на 1.5% и прирост эффективности ФЭП.

Таким образом, подбор режимов электрохимического наращивания позволяет довести толщину проводящего слоя серебра до $d = 5 \mu\text{m}$ при сохранении адгезии

контакта Ag–Ni–Au к полупроводниковой структуре и высоких значениях FF ($\sim 73\%$ при лазерной мощности 0.5 W). Нарастивание серебра толщиной более $5\ \mu\text{m}$ не приводит к существенному росту FF и η , поэтому не является целесообразным. Для золота как проводящего слоя контакта рекомендована толщина $\leq 3\ \mu\text{m}$, что связано с механической деформацией и частичным отрывом металлизации от полупроводника.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-20018 (<https://rscf.ru/project/24-29-20018/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда № 24-29-20018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Ikossi, M. Goldenberg, J. Mittereder, *Solid-State Electron.*, **46** (10), 1627 (2002). DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00116-8
- [2] N. Rahimi, A.A. Aragon, O.S. Romero, D.M. Shima, T.J. Rotter, S.D. Mukherjee, L.F. Lester, *APL Mater.*, **1** (6), 062105 (2013). DOI: 10.1063/1.4842355
- [3] J.A. Robinson, S.E. Mohny, *J. Appl. Phys.*, **98** (3), 033703 (2005). DOI: 10.1063/1.1989429
- [4] R.K. Huang, C.A. Wang, C.T. Harris, M.K. Connors, D.A. Shiau, *J. Electron. Mater.*, **33** (11), 1406 (2004). DOI: 10.1007/s11664-004-0171-1
- [5] T.-N. Tran, S.K. Patra, M. Breivik, B.-O. Fimland, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34** (6), 061207 (2016). DOI: 10.1116/1.4967300
- [6] J.A. Robinson, S.E. Mohny, *Solid-State Electron.*, **48** (9), 1667 (2004). DOI: 10.1016/j.ssc.2004.02.022
- [7] K.-L. Lin, S.-H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (14), 141603 (2014). DOI: 10.1063/1.4896570
- [8] Ф.Ю. Солдатенков, С.В. Сорокина, Н.Х. Тимошина, В.П. Хвостиков, Ю.М. Задиранов, М.Г. Растегаева, А.А. Усикова, *ФТП*, **45** (9), 1266 (2011). [F.Y. Soldatenkov, S.V. Sorokina, N.Kh. Timoshina, V.P. Khvostikov, Y.M. Zadiranov, M.G. Rastegaeva, A.A. Usikova, *Semiconductors*, **45** (9), 1219 (2011). DOI: 10.1134/S1063782611090193].
- [9] N.-T. Tran, S.K. Patra, M. Breivik, B.-O. Fimland, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **33** (6), 061210 (2015). DOI: 10.1116/1.4935883
- [10] N. Iqbal, D.J. Colvin, E.J. Schneller, T.S. Sakthivel, R. Ristau, B.D. Huey, B.X.J. Yu, J.-N. Jaubert, A.J. Curran, M. Wang, S. Seal, R.H. French, K.O. Davis, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **235**, 111468 (2022). DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111468
- [11] N. Iqbal, M. Li, T.S. Sakthivel, K. Mikeska, K. Mikeska, M. Lu, N. Nandakumar, Sh. Duttagupta, M. Dhamrin, K. Tsuji, S. Bowden, A. Augusto, Y. Guan, S. Seal, K.O. Davis, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **250** (5), 112089 (2023). DOI: 10.1016/j.solmat.2022.112089
- [12] М.И. Черных, Г.А. Велигура, В.А. Буслов, В.А. Кожевников, А.Н. Цоцорин, *Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы*, вып. 3 (234), 35 (2014). <https://www.niet.ru/wp-content/uploads/pub13.pdf>
- [13] П. Жуковский, Ч. Карват, М. Колястик, М. Козак, *Перспективные материалы*, № 2, 81 (2007). <http://j-pm.imet-db.ru/?archive&a=833>
- [14] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, Ф.Ю. Солдатенков, Н.Х. Тимошина, *ФТП*, **48** (9), 1280 (2014). <http://journals.ioffe.ru/articles/40822> [V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich, F.Yu. Soldatenkov, N.Kh. Timoshina, *Semiconductors*, **48** (9), 1248 (2014). DOI: 10.1134/S1063782614090115].
- [15] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, Н.Х. Тимошина, Н.С.Потапович, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев, *ФТП*, **47** (2), 273 (2013). [V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, O.A. Khvostikova, N.Kh. Timoshina, N.S. Potapovich, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, V.M. Andreev, *Semiconductors*, **47** (2), 307 (2013). DOI: 10.1134/S1063782613020139].
- [16] А.В. Малевская, Н.Д. Ильинская, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, *ФТП*, **56** (3), 376 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52127.9774 [A.V. Malevskaya, N.D. Il'inskaya, D.A. Malevskii, P.V. Pokrovskii, *Semiconductors*, **56**, 18 (2022). DOI: 10.1134/S1063782622020117].