

1. Диффузия примесей в полупроводник

Для создания в полупроводнике слоев с различным типом проводимости и $p-n$ -переходов в настоящее время используются два метода введения примеси: термическая диффузия и ионная имплантация (ионное легирование). С уменьшением размеров элементов ИМС и толщин легируемых слоев второй метод стал преимущественным. Однако и диффузионный процесс не теряет своего значения, тем более, что при отжиге полупроводника после ионного легирования распределение примеси подчиняется общим законам диффузии.

Диффузия - это обусловленный хаотическим тепловым движением перенос атомов, он может стать направленным под действием градиента концентрации или температуры. Диффундировать могут как собственные атомы решетки (самодиффузия или гомодиффузия), так и атомы других химических элементов, растворенных в полупроводнике (примесная или гетеродиффузия), а также точечные дефекты структуры кристалла - междоузельные атомы и вакансии.

Основные характеристики диффузионных слоев:

- поверхностное сопротивление, или поверхностная концентрация примеси;
- глубина залегания $p-n$ -перехода или легированного слоя;
- распределение примеси в легированном слое.

До настоящего времени нет достаточно полной общей теории, позволяющей сделать точный расчет этих характеристик. Существующие теории описывают реальные процессы либо для частных случаев и определенных условий проведения процесса, либо для создания диффузионных слоев при относительно низких концентрациях и достаточно больших глубинах введения примеси. Причиной этого является многообразие процессов, протекающих в твердом теле при диффузии, таких как взаимодействие атомов различных примесей друг с другом и с атомами полупроводника, механические напряжения и деформации в решетке кристалла, влияние окружающей среды и других условий проведения процесса.

Механизмы диффузии примесей

Основными механизмами перемещения атомов по кристаллу могут быть (рис.1): прямой обмен атомов местами - а; кольцевой обмен - б; перемещение по междоузлиям - в; эстафетная диффузия - г; перемещение по вакансиям - д; диссоциативное перемещение - е; миграция по протяженным дефектам (дислокациям, дефектам упаковки, границам зерен).

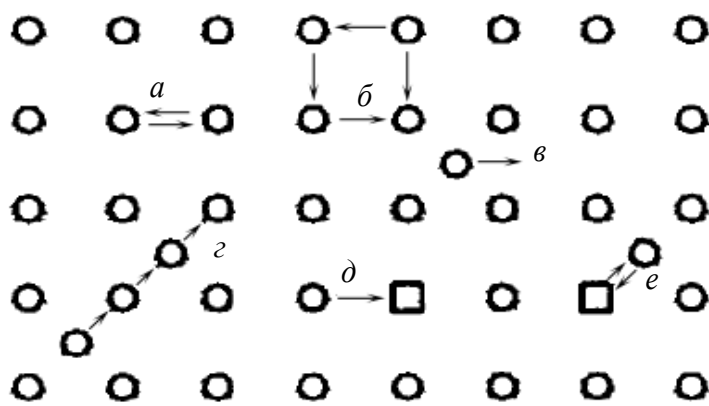


Рис.1. Схема возможных механизмов диффузии атомов в кристаллах

В любом процессе диффузии, как правило, имеют место все перечисленные механизмы движения атомов. При гетеродиффузии, по крайней мере, один из атомов является примесным. Однако вероятность протекания этих процессов в кристалле различна. Прямой обмен атомов требует очень большого искажения решетки в этом месте и связанной с ним концентрации энергии в малой области. Поэтому данный процесс оказывается маловероятным, как и кольцевой обмен.

Для диффузии примеси в полупроводнике наиболее существенны перемещения по междоузлиям и вакансиям. Обычно в кристалле полупроводника присутствуют два типа примесей - примеси внедрения и примеси замещения. В первом случае механизм диффузии сводится к последовательному переходу примесного атома из одного междоузлия в другое; во втором - атом перемещается по вакансиям.

Разновидностью движения по междоузлиям является эстафетный механизм, когда атом, находящийся в междоузлии, выталкивает атом из узла решетки. В случае передачи последнему значительной энергии он может в свою очередь вытолкнуть из узла следующий атом.

Вакансии в кристалле являются термодинамически равновесными точечными дефектами, возникающими вследствие тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. В результате флуктуации энергии в кристалле всегда найдется некоторое число атомов, энергия которых превышает среднюю. Такие атомы могут покинуть свой узел и перейти в междоузлие. При этом образуются два точечных дефекта: междоузельный атом и вакансия в узле, покинутом этим атомом (совокупность вакансии - междоузельный атом названа дефектом по Френкелю). На поверхности кристалла часть атомов также может обладать повышенной кинетической энергией, в этом случае происходит "испарение" атомов - переход в

адсорбированное (дислоцированное) на поверхности состояние. Часть этих атомов может снова внедряться в решетку. Поскольку процессы "испарения" и обратного внедрения независимы, количество дефектов - вакансий в кристалле на месте "испаренных" атомов и атомов, адсорбированных на поверхности, может быть различно, поэтому в кристалле может образоваться дополнительное количество вакансий. Поверхностный атом может полностью испариться и уйти из кристалла. В любом случае при испарении образуется единичный дефект - вакансия. Освободившиеся на поверхности места могут занять атомы из следующих по глубине слоев кристалла, в результате вакансии с поверхности продвигаются в глубь твердого тела (дефекты по Шоттки).

Механизм диффузии по вакансиям с образованием твердого раствора замещения - гетеродиффузия - аналогичен самодиффузии, иначе говоря, процесс гетеродиффузии всегда сопровождается процессом самодиффузии. Энергия связи для чужеродного атома в решетке всегда меньше, чем для основных атомов, поэтому гетеродиффузия преобладает над самодиффузией. Образование вакансий около чужеродных атомов, таким образом, облегчается, вследствие чего диффузия часто происходит в виде движения комплекса чужеродный атом - вакансия.

При комнатной температуре равновесная концентрация вакансий в кремнии составляет $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-3}$. Однако с повышением температуры до 1000°C она возрастает до $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При отклонении от равновесия концентрация вакансий увеличивается еще больше.

Примеси, создающие в полупроводнике тот или иной тип проводимости, являются примесями замещения. Основные донорные примеси в кремнии - элементы V группы таблицы Менделеева: фосфор, мышьяк, сурьма. Акцепторные примеси - элементы III группы: бор, алюминий, галлий, индий.

Большинство элементов, относящиеся к другим группам таблицы Менделеева (I, II, VI, VIII), образуют в кремнии растворы внедрения, т.е. диффундируют по междоузлиям. Поскольку им приходится преодолевать меньшие потенциальные барьеры, диффузия этих примесей осуществляется с большей скоростью.

Диффузия по вакансиям. Коэффициент диффузии

Скорость движения атомов в кристалле можно определить как $v = \delta / \tau$, где δ - ближайшее расстояние между двумя положениями равновесия (двумя узлами или междоузлиями); τ - время нахождения частицы в одном из положений равновесия,

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT), \quad (1)$$

τ_0 - постоянная, равная по порядку величины периоду собственных колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ с; k - постоянная Больцмана; T - температура.

Для того чтобы атом мог перейти на место вакансии, он должен преодолеть некоторый потенциальный барьер. Вероятность такого перехода пропорциональна $\exp(-U/kT)$, где U - высота барьера. Кроме того, необходимо, чтобы вблизи атома оказалась вакансия. Таким образом, вероятность перехода атома из одного узла решетки в другой по вакансионному механизму должна определяться произведением вероятности преодоления потенциального барьера на вероятность обнаружения вакансии рядом с атомом. Последняя пропорциональна $\exp(W/kT)$, где W - энергия образования вакансии.

Величина $\Delta E = U + W$ называется энергией активации процесса диффузии. Распределение атомов по энергии в кристалле подчиняется статистике Максвелла - Больцмана. Большинство атомов обладает средней энергией, несколько меньшей энергии связи атома. Однако у части атомов энергия может превышать энергию связи, вследствие чего такой атом может покинуть свой узел и перейти в междоузлие или вакансию.

По аналогии с кинетической теорией газов можно ввести коэффициент диффузии в кристалле:

$$D = \frac{1}{b} v \delta$$

или с учетом (1):

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (2)$$

тогда

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) (\text{см}^2 / \text{с}). \quad (3)$$

Величина $\delta^2 / 6\tau_0 = D_0$ - коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре.

Коэффициент диффузии характеризует скорость, с которой система возвращается в положение равновесия. Температурная зависимость коэффициентов диффузии основных примесей в кремнии показана на рис.3.2.

Используя уравнение (3.3), можно рассчитать коэффициенты диффузии основных примесей в кремнии. Однако величины D_0 и ΔE зависят от свойств кристалла, в который проводится диффузия, и самих примесей, а также от условий проведения процесса. Вследствие этого коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны только для конкретных процессов.

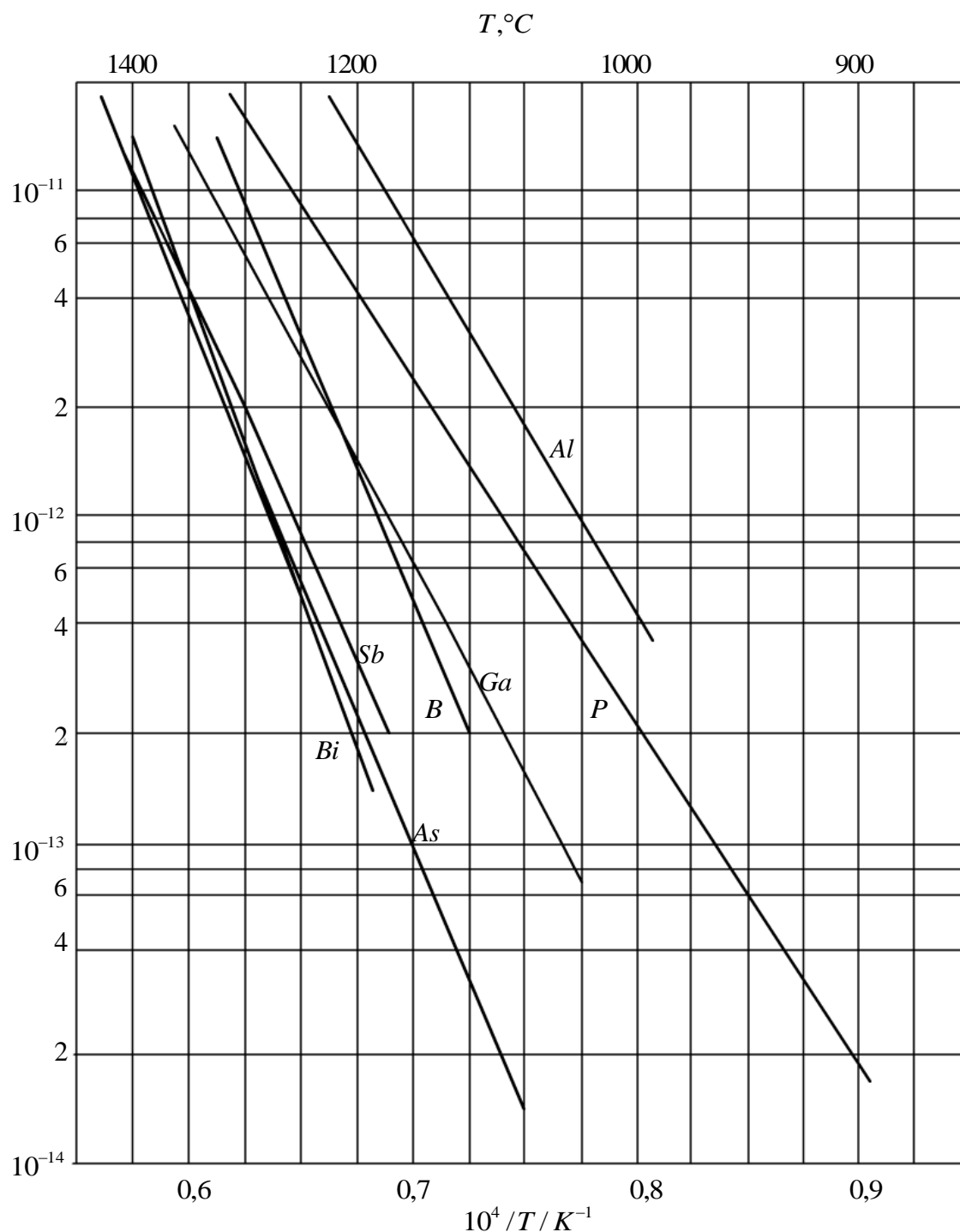


Рис.3.2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии основных примесей в кремнии

Распределение примесей при диффузии

Если примесь вводится в приповерхностную область кристалла, то создается градиент концентрации и возникает направленный поток частиц, стремящийся выровнять их концентрацию. Этот процесс описывается первым уравнением Фика:

$$j = -D\nabla N,$$

где j - плотность потока атомов; D - коэффициент диффузии; ∇ - оператор диффузии; N - концентрация атомов. Знак "минус" означает, что поток направлен в сторону уменьшения концентрации.

Поскольку концентрация примеси у поверхности максимальна, градиент концентрации будет направлен перпендикулярно поверхности. Если ось x направить параллельно градиенту концентрации, то для одномерного случая поток примеси будет пропорционален градиенту концентрации:

$$j = -D \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Из этого выражения можно получить следующее уравнение:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{dx^2}.$$

Это уравнение называется вторым уравнением Фика. Оно связывает распределение примеси во времени с распределением по координате.

Вследствие симметрии кристаллической решетки кремния диффузию примесей в нем можно рассматривать как изотропный процесс, а коэффициент диффузии считать скалярной величиной, не зависящей от концентрации и направления ($\partial D / \partial x = 0$).

Во всех точках кристалла концентрация примеси имеет конечное значение и может быть определена при решении уравнения (4) с соответствующими граничными условиями. Поскольку глубина диффузии невелика по сравнению с толщиной пластины полупроводника, последнюю можно считать полубесконечным телом, ограниченным плоскостью $x = 0$.

Процесс диффузии обычно проводится в два этапа. На первом этапе легирования в тонкий приповерхностный слой полупроводника вводится необходимое количество примеси, обеспечивающее на втором этапе заданное сопротивление и толщину легированного слоя. Двухэтапная диффузия позволяет лучше управлять процессом и обеспечивать нужное для практики распределение примеси. Кроме того, проведение первого этапа диффузии при более низкой температуре, чем второго, облегчает условия маскирования окислом поверхности полупроводника.

Двум этапам диффузионного процесса соответствуют два решения уравнения Фика при различных граничных условиях:

- на первом этапе рассматривается диффузия с постоянной поверхностной концентрацией или диффузия из бесконечного источника примеси;
- на втором этапе - диффузия из ограниченного источника примеси.

В первом случае примесь поступает непрерывно через поверхность кристалла ($x = 0$) из внешнего источника ("загонка" примеси), во втором - количество примеси ограничено, поверхность кристалла для примеси непроницаема и по мере движения примеси в глубь кристалла источник обедняется ("разгонка" примеси).

Диффузия из бесконечного источника

Целью первого этапа диффузии является введение в полупроводник точно контролируемого количества примеси, которое будет служить ограниченным источником на втором этапе процесса. При этом поверхностная концентрация примеси на границе $x = 0$ все время остается постоянной и равной N_0 . Граничные условия для решения второго уравнения Фика могут быть записаны в виде

$$\left. \begin{aligned} N(x, t) \\ N(x, t) \end{aligned} \right|_{\substack{x>0 \\ t=0}} = 0 \quad \left. \right|_{\substack{x>0 \\ t \geq 0}} = N_0 \quad (5)$$

Это означает, что в начале процесса примесь в объеме кристалла отсутствует, однако на поверхности ее концентрация в любой момент времени равна N_0 . В процессе диффузии примесь к поверхности кристалла поступает из внешнего источника непрерывно и поток ее все время одинаков. Поэтому процесс и получил название диффузии из бесконечного или неограниченного источника.

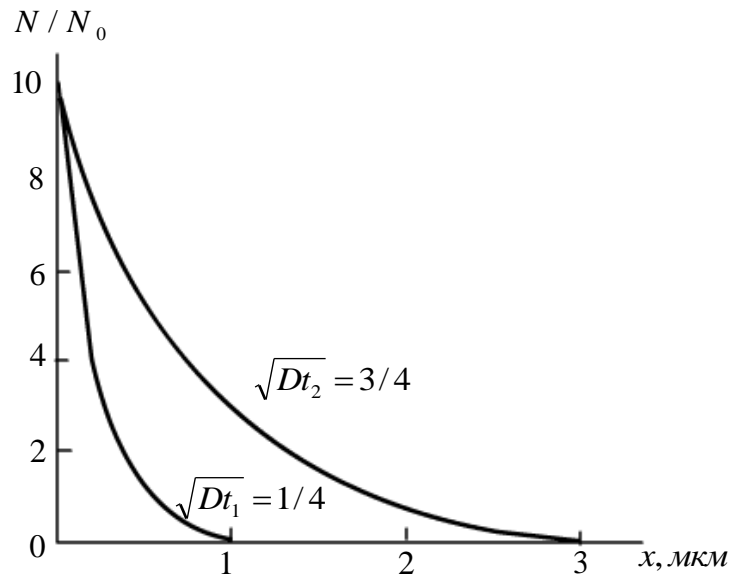


Рис.3. Распределение примеси при диффузии из бесконечного источника

Решением уравнения Фика будет выражение

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (6)$$

Функция $\operatorname{erfc} y$ - дополняющая к функции ошибок $\operatorname{erf} y$ – равна

$$\operatorname{erfc} y = 1 - \operatorname{erf} y = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz.$$

Уравнение (3.6) хорошо выполняется при диффузии примеси из газовой или паровой фазы. Распределение примеси для двух времен $t_1 < t_2$ показано на рис.3.3.

Величина постоянной поверхностной концентрации N_0 определяется скоростью потока примеси, поступающей к поверхности кристалла,

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{DN}{\sqrt{xDt}} \exp\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2 \Big|_{x=0} = N_0 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}.$$

Тогда за время t в твердое тело поступит количество примеси, определяемое выражением

$$Q = \int_0^1 J(t)dt = 2N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

Это выражение хорошо выполняется в том случае, когда глубина проникновения примеси достаточно велика - превышает несколько микрон, а концентрация примеси сравнительно невелика - не более 10^{19} см^{-3} . Максимальное значение величины N_0 равно предельной растворимости примеси в кремнии при данной температуре. Предельная растворимость определяется фазовой диаграммой состояния для кремния и соответствующей примеси.

Величины предельных растворимостей основных легирующих примесей в кремнии приведены в табл.1.

Таблица 1

Предельная растворимость примесей в кремнии

Элемент	Максимальная растворимость, атом/см ³	Температура максимальной растворимости, °С
Алюминий	10^{19} - 10^{20}	1150
Бор	$5 \cdot 10^{20}$	1200
Галлий	$4 \cdot 10^{19}$	1250
Золото	10^{17}	1300
Индий	Более 10^{19}	1300
Кислород	10^{18}	1400
Литий	$7 \cdot 10^{19}$	1200
Медь	$3 \cdot 10^{18}$	1300
Мышьяк	$2 \cdot 10^{21}$	1150
Сурьма	$6 \cdot 10^{19}$	1300
Фосфор	$1,3 \cdot 10^{21}$	1150
Цинк	10^{17}	1300

Диффузия из ограниченного источника

Целью второго этапа диффузии является получение заданного распределения примеси. Высоколегированный поверхностный слой полупроводника, образованный на первом этапе диффузии, служит источником примеси, количество Q которой определено уравнением (7). Поверхность $x = 0$ считается абсолютно непроницаемой, т.е. поток примеси через эту поверхность в любое время отсутствует, поэтому граничное условие может быть записано в виде

$$\left. \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (8)$$

Вся примесь считается сосредоточенной в тонком поверхностном слое толщиной h , а распределение примеси в этом слое равномерно. Полное количество примеси в предельном случае определяется величиной поверхностной концентрации N_0 и толщиной легированного слоя h . Площадь, ограниченная прямоугольником, должна быть равна площади кривой, описываемой уравнением (6) при данных N_0 , x и t . Полное количество введенной примеси, таким образом, равно

$$Q = N_0 h.$$

При диффузии в глубь кристалла поверхностная концентрация примеси будет все время уменьшаться. Начальные условия для решения второго уравнения Фика могут быть записаны в этом случае следующим образом:

$$N(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} N_0, & 0 \leq x \leq h; \\ 0, & x > h. \end{cases} \quad (9)$$

Решение уравнения Фика имеет вид

$$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left[- \left(\frac{x}{2\sqrt{D t}} \right)^2 \right] \quad (10)$$

и является распределением Гаусса по x .

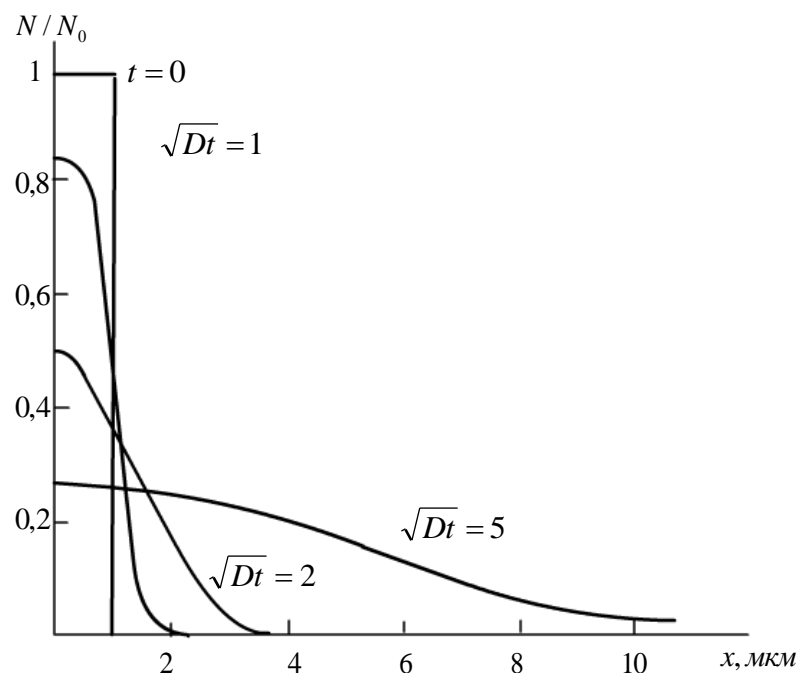


Рис.4. Распределение примеси при диффузии из ограниченного источника

Поверхностная концентрация примеси в момент времени t определяется выражением

$$N_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} < N_0. \quad (11)$$

Распределение примеси для различных значений времени разгонки показано на рис.3.4.

В реальных условиях для слоев достаточной толщины (несколько микрон) распределение примеси хорошо описывается функцией Гаусса (3.10). Однако для слоев малой толщины такого совпадения не наблюдается из-за того, что поверхность не может быть абсолютно непроницаемой для примеси. Практически непроницаемость поверхности обеспечивается созданием на поверхности кремния слоя окисла. Однако на границе кремний - окисел имеет место перераспределение примесей, причем часть примесей (например, бор) вытягивается в окисел. Это необходимо учитывать при определении количества вводимой примеси.

Первый этап диффузии

Диффузия проводится в высокотемпературных диффузионных печах с резистивным нагревом. Контроль температуры осуществляется с помощью термопары. Температура поддерживается автоматически с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Рабочей камерой являются трубы из высокочистого плавленого кварца.

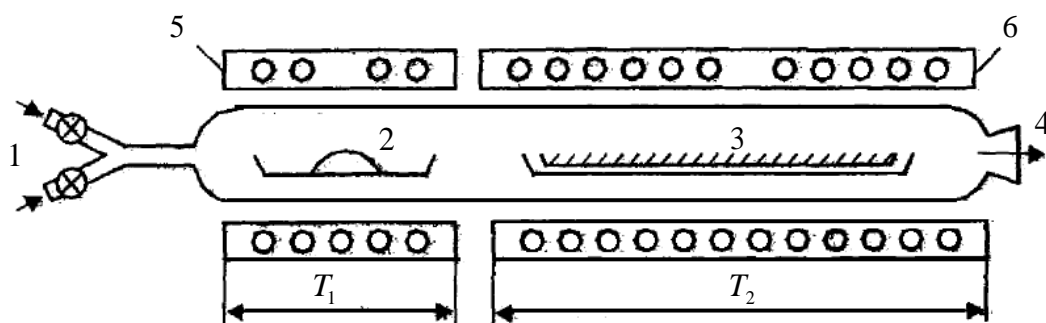


Рис.5. Схема двухзонной диффузионной печи: 1 - вход газоносителей; 2 - источник примеси; 3 - лодочка с пластинами кремния; 4 - выход из трубы; 5 - нагреватель зоны источника примеси; 6 - нагреватель рабочей зоны

Для проведения диффузии пластины кремния помещают в специальную кварцевую "лодочку", где их ставят вертикально на определенном расстоянии друг от друга. В диффузионную камеру-трубу диаметром 200 - 280 мм вдвигают лодочку таким образом, чтобы она помещалась в зоне печи, имеющей строго постоянную температуру. Допускается отклонение от заданной температуры не более $\pm 0,5^\circ\text{C}$ на длине 40 - 60 см. В зависимости от типа используемого источника примеси (твердый, жидкий или газообразный) печь может быть с одной или двумя зонами постоянной температуры. Двухзонная печь требуется при использовании твердых источников примеси. В этом случае в одной температурной зоне помещаются пластины

полупроводника, в другой -испаряемый источник примеси. Схема двухзонной диффузионной установки представлена на рис.5. Конструкция установки должна обеспечивать плавный монотонный переход температуры от первой зоны ко второй, иначе может произойти осаждение примеси между зонами. Контейнер с твердым диффузантом помещается в первой зоне трубы, во второй зоне находятся пластины. Газ-носитель (чаще всего азот, иногда аргон) подается через трубу, пары диффузанта подхватываются потоком газа и переносятся к пластинам. Обычно в газовую смесь добавляют небольшое количество кислорода. Выход из трубы закрывается кварцевой негерметичной крышкой.

Твердыми источниками примеси служат окислы элементов: P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 и т.д. Температура испарения источников различна, значит, и температурные режимы в первой зоне трубы отличаются друг от друга: для P_2O_5 рабочий диапазон температур 215 - 300 °С; для As_2O_3 - 150 - 210 °С; для Sb_2O_3 - около 950 °С; а для B_2O_3 испарение начинается при температуре 770 - 800 °С, максимальная температура нагрева 1200 °С. Причем при использовании твердых источников бора необходимо применять специальные тигли, так как при испарении окись бора сильно разбрызгивается и может загрязнять трубу.

Основная трудность при использовании двухзонных печей - получение малых концентраций примеси; основной недостаток - большой разброс по величине поверхностной концентрации, если она сильно отличается от величины предельной растворимости.

При использовании жидких и газообразных источников примеси требуется только одна высокотемпературная зона - зона диффузии, что является преимуществом применения жидких и газообразных источников примеси по сравнению с твердыми источниками. Схема установки с жидким источником диффузии представлена на рис.6. Газ-носитель подается в трубу со скоростью 1,5-2 л/ч. Другой его поток пропускается через жидкий источник, захватывая при этом пары диффузанта. Регулируя скорость этого второго потока, можно изменять поверхностную концентрацию примеси в полупроводнике.

Для повышения воспроизводимости параметров диффузионных слоев (особенно при диффузии бора) применяются новые твердые источники примеси, называемые параллельными. В этом случае источниками примеси являются либо пластины кварца, покрытые тонким слоем окисла примеси (газ-носитель протекает между ними, пары примеси, диффундируя в газе, попадают на кремний), либо твердые соединения примеси в виде тонких пластин (например, нитрид бора). Используется чередование пластин кремния

и пластин - источников примеси. Воспроизводимость поверхностного сопротивления с применением параллельных источников достигает $\pm(2 - 3) \%$ при уровне 500 – 600 Ом.

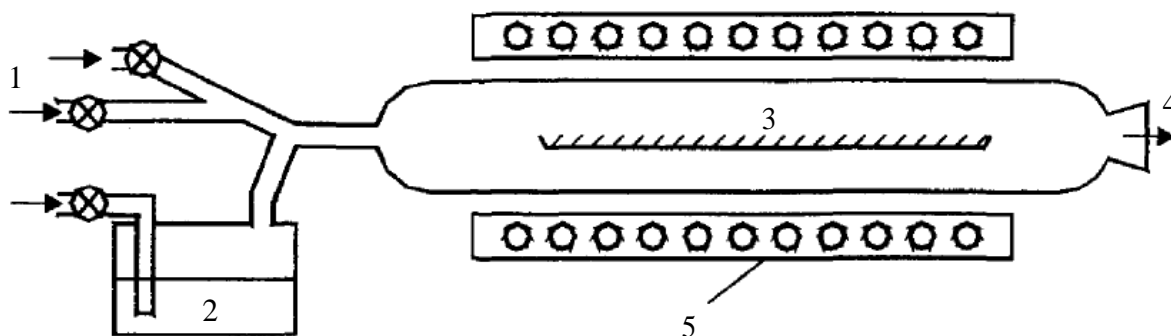


Рис.6. Схема однозонной диффузионной печи: 1 - вход газов-носителей; 2 - жидкий источник примеси; 3 - лодочка с пластинами; 4 - выход газов из трубы; 5 нагреватель печи

Источники примесей

Источники примесей могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Твердые источники, в основном окислы элементов, наименее опасны в работе, однако требуют применения двухзонных печей при проведении диффузии в открытой трубе. Кроме того, они, как правило, являются источниками одноразового применения, т.е. для проведения следующих процессов требуется обновление источника примеси.

Использование жидких источников имеет ряд преимуществ по сравнению с применением твердых источников:

- давление паров диффузанта уже при комнатной температуре достаточно велико и не требуется дополнительного нагрева, что упрощает оборудование, так как процесс ведется в однозонной печи;
- источник примеси можно использовать многократно, в процессе работы он почти не обедняется;
- жидкости не являются гигроскопичными и незначительно загрязняются при соприкосновении с окружающей средой;
- возможно создание на поверхности пластин сравнительно невысоких концентраций примеси с хорошей воспроизводимостью по параметрам диффузионных слоев;

- возможна автоматизация процесса диффузии.

Указанные преимущества характерны и для газообразных источников примеси.

Недостатками жидких и газообразных источников являются их токсичность (особенно газообразных) и взрывоопасность жидкостей (особенно в присутствии воды).

Источники донорной примеси

Донорами в кремнии являются элементы V группы таблицы Менделеева: фосфор, мышьяк, сурьма. Ранее в качестве донорной примеси наиболее часто использовался фосфор. Однако с переходом к субмикронным размерам элементов интегральных микросхем и уменьшением толщин диффузионных слоев все большее место в технологии занимают мышьяк и сурьма. Это связано с тем, что они обладают меньшим, чем у фосфора, коэффициентом диффузии, что позволяет при формировании тонких слоев лучше управлять процессом и получать более воспроизводимые результаты. Фосфор и мышьяк используются при изготовлении эмиттерных областей, а сурьма и мышьяк - для создания скрытых слоев в коллекторе биполярных транзисторов.

Фосфор применяется как чистым (красный фосфор), так и в виде различных соединений (табл.2).

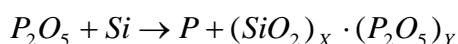
Твердым источником фосфора в основном является фосфорный ангидрид P_2O_5 - белый порошок, обладающий повышенной гигроскопичностью, вследствие чего он постоянно хранится в герметичных ампулах, которые вскрываются непосредственно перед загрузкой его в печь. Кроме того, фосфорный ангидрид - прекрасный геттер, он поглощает из воздуха самые различные примеси, которые при диффузии могут переноситься на поверхность пластин и проникать в глубь кристалла.

Таблица 2

Характеристики источников фосфора для легирования кремния

Источники	Агрегатное состояние при $T=20^{\circ}\text{C}$	Температура источника во время диффузии, $^{\circ}\text{C}$	Поверхностное сопротивление R_s	Недостатки источников
Красный фосфор Р	Твёрдое	200-300	Низкое	Нестабильно давление паров
Фосфорный ангидрид P_2O_5	То же	200-300	Высокое	Гигроскопичен
Хлорокись фосфора $POCl_3$	Жидкое	2-40	Любое	Токсичен
Треххлористый фосфор PCl_3	То же	2-40	То же	Высокотоксичен
Фосфин PH_3	Газообразное	0-30	То же	

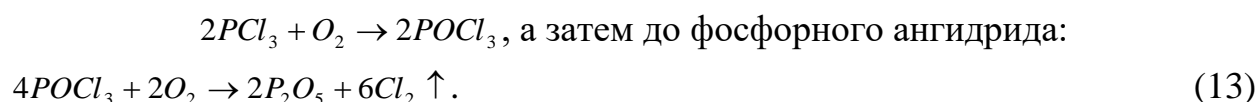
При осаждении на поверхность кремния идет выделение элементарного фосфора и образование фосфорносиликатного стекла - ФСС (фосфор замещается кремнием, кремний частично окисляется кислородом из P_2O_5):



или точнее



Жидкими источниками фосфора служат обычно PCl_3 и $POCl_3$. Диффузия проводится в атмосфере азота (или аргона) с добавлением нескольких процентов кислорода. В трубе происходит реакция окисления хлорокиси фосфора:



Фосфорный ангидрид осаждается на поверхность пластин и легирует кремний согласно реакции (11).

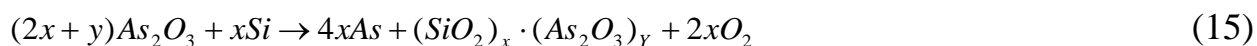
В случае газообразного источника - фосфина - присутствие кислорода также приводит прежде всего к образованию фосфорного ангидрида:



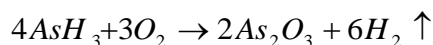
Во избежание эрозии поверхности кремния, возникающей при попадании паров жидких диффузانتов или PH_3 , перед началом диффузии проводится кратковременный нагрев пластин в атмосфере азота с кислородом, при этом поверхность кремния слегка окисляется.

Мышьяк вводится в кремний из источников, находящихся также в трех агрегатных состояниях: твердом - элементарный мышьяк и мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , жидком - $AsCl_3$ (используется редко), газообразном - арсин AsH_3 .

При осаждении As_2O_3 на поверхности кремния происходит реакция, аналогичная (11), с образованием мышьяковистосиликатного стекла:

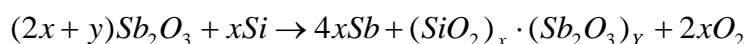


Однако диффузия мышьяка чаще проводится из порошка кремния или германия, насыщенного примесью. В этом случае происходит испарение атомов мышьяка из порошка и их осаждение на поверхности пластин. Пластины во избежание эрозии и образования нерастворимых соединений кремния с мышьяком предварительно подкисляются или процесс проводят в присутствии кислорода. При использовании арсина также необходимо присутствие кислорода для образования на поверхности кремния примесносилкатного стекла согласно реакции, подобной (14):



Из-за высокой токсичности мышьяка и его соединений проводят диффузию мышьяка при наличии специальной вытяжной вентиляции, используют также метод диффузии в герметично закрытой трубе (ампуле).

Сурьма диффундирует обычно из твердого сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 согласно реакции, подобной (12):



Источники акцепторной примеси

Акцепторами в кремнии являются элементы III группы таблицы Менделеева: бор, галлий, индий, алюминий. В полупроводниковой планарной технологии используется бор (в некоторых случаях галлий). Применение

алюминия, галлия, индия в планарной технологии ограничено из-за высокой проницаемости окисла кремния для этих примесей.

Бор является, таким образом, основной акцепторной примесью при изготовлении кремниевых интегральных микросхем. Характеристики различных источников бора приведены в табл.3.3.

Твердыми источниками служат борный ангидрид B_2O_3 и борная кислота H_3BO_3 . Последняя при высоких температурах дегидрируется и переходит сначала в метаборную кислоту HBO_2 , затем - в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$ и, наконец, в борный ангидрид B_2O_3 . При расплавлении эти вещества вскипают, пузыряются, разбрызгиваются, сильно загрязняя систему и превращаясь в дополнительные источники примеси при последующих процессах. Поэтому их помещают в специальные сосуды в виде тигля или цилиндра из кварцевого стекла.

Как и при диффузии донорных примесей, бор выделяется на поверхности кремния с образованием боросиликатного стекла:

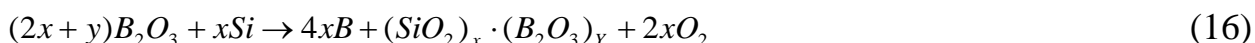


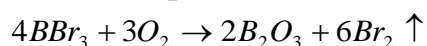
Таблица 3

Основные характеристики источников бора

Источники	Агрегатное состояние	Температура источников, °С	Недостатки источников
Окись бора B_2O_3	Твердое	600-1200	Загрязняет систему
Борная кислота H_2BO_3	То же	То же	То же
Трибромид бора BBr_3	Жидкое	10-30	Зависит от геометрии системы
Трихлорид бора BCl_3	То же	Комнатная	То же
Диборан B_2H_6	Газообразное	То же	Имеет высокую токсичность

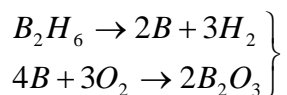
Примечание: используемые источники обеспечивают любые значения поверхностного сопротивления.

В качестве жидкого источника обычно используется трибромид бора BBr_3 , который требует присутствия кислорода в системе. При этом протекает реакция с образованием борного ангидрида:

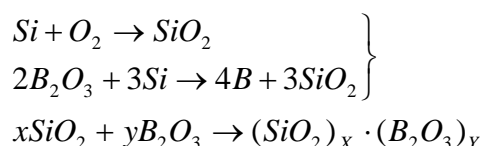


Применяя газовый источник примеси - диборан B_2H_6 , - можно получать слои с поверхностной концентрацией не более 10^{17} см^{-3} (при определенной температуре и содержании диффузанта в атмосфере, а также при достаточно высоком содержании кислорода). Реакции, происходящие при диффузии из диборана, можно описать следующими уравнениями:

в потоке газа



на поверхности кремния



Галлий диффундирует в кремний через слой окисла SiO_2 , создавая под окислом диффузионные слои р-типа. Маской при его диффузии служит нитрид кремния. Источником примеси может быть как окисел Ga_2O_3 , так и жидкие галогениды: $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 .

Поверхностный источник примеси

Выделение элементарной примеси всегда происходит на поверхности кремния из примесносиликатного стекла, образующегося при осаждении на кремний (реакции (12) - (17) независимо от агрегатного состояния источника примеси). Образование примесносиликатного стекла, таким образом, необходимо для успешного проведения легирования полупроводника. Образующееся на поверхности кремния примесносиликатное стекло называется поверхностным источником примеси или локальным источником в отличие от внешнего источника - жидкого, твердого, газообразного.

Поверхностный источник представляет собой силикатное стекло, в котором атомы кремния замещены атомами примеси. Молярное соотношение окисла примеси и окисла кремния определяется фазовыми диаграммами состояний соответствующих систем.

Второй этап диффузии

После загонки примеси образовавшееся на поверхности кремния примесносиликатное стекло должно быть удалено, чтобы при последующей температурной обработке не происходило дальнейшего поступления примеси

в полупроводник, а также не было химического взаимодействия примеси с кремнием с образованием труднорастворимых соединений. В то же время, если поверхность кремния остается открытой, то при разгонке примесь из легированного слоя будет испаряться в окружающую среду, тем самым не будут выполняться граничные условия (8) о непроницаемости поверхности при $x = 0$. Поэтому процесс разгонки примеси проводится в кислородсодержащей среде (в присутствии азота или аргона). Содержание кислорода может составлять 2-10 %. Вначале для предотвращения испарения примеси проводят кратковременное (5-10 мин) окисление кремния в сухом кислороде, затем содержание кислорода снижают. Разгонку примеси проводят в тех же диффузионных печах, что и загонку.

Перераспределение примеси при диффузии в окисляющей среде

На втором этапе диффузии идут одновременно два конкурирующих процесса - диффузия примеси в глубь кристалла и окисление поверхности кремния, обогащенной примесью. От соотношения скоростей этих двух процессов будут зависеть результирующая поверхностная концентрация примеси, глубина залегания p-n - перехода и вид распределения примеси по глубине диффузионного слоя.

На границе двух фаз кремний - окисел кремния будет происходить перераспределение примеси, на которое влияют следующие параметры:

- коэффициент сегрегации примеси

$$m = \frac{C_{0(Si)}}{C_{0(SiO_2)}}$$

равный отношению равновесных концентраций (растворимостей) примесей при данной температуре в кремнии и окисле кремния;

- отношение коэффициентов диффузии примеси в кремнии и окисле кремния при данной температуре

$$r = \frac{D_{Si}}{D_{SiO_2}}$$

- отношение $C = B / \sqrt{D_{Si}}$, где B - константа параболического роста окисла. Эта величина характеризует способность примеси уйти из той части объема кремния, которая переходит в окисел. Если скорость окисления мала, примесь успеет перераспределиться в полупроводнике из поверхностного слоя

в более глубокие слои. Если же скорость роста окисла велика, примесь будет захватываться растущим окислом в соответствии с коэффициентом ее сегрегации.

Если $m > 1$, то примесь при окислении оттесняется в кремний и ее концентрация на границе раздела двух фаз возрастает. Если же $m < 1$, то примесь поглощается окислом и поверхность кремния обедняется ею. Следует учитывать, что при окислении на каждую единицу объема окисла затрачивается 0,44 объема кремния. Поэтому даже при $m = 1$ поверхность кремния будет слегка обедняться примесью.

Меняя окружающую среду и температуру диффузии, можно управлять величиной параболической константы роста окисла B и тем самым управлять перераспределением примеси. На рис.7 показано влияние условий окисления кремния на величину поверхностной концентрации примеси при разгонке. С ростом температуры коэффициент диффузии примеси в кремнии увеличивается быстрее, чем константа B , вследствие чего при высоких температурах и малой скорости окисления (сухой кислород) обеднение примесью кремния незначительно. При снижении температуры коэффициент диффузии уменьшается (примерно на порядок величины на каждые $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), что приводит к уходу большего числа атомов примеси в окисел (рис.7). Во влажном кислороде скорость окисления велика, поэтому перераспределение примеси в этом случае больше, однако его температурная зависимость незначительна.

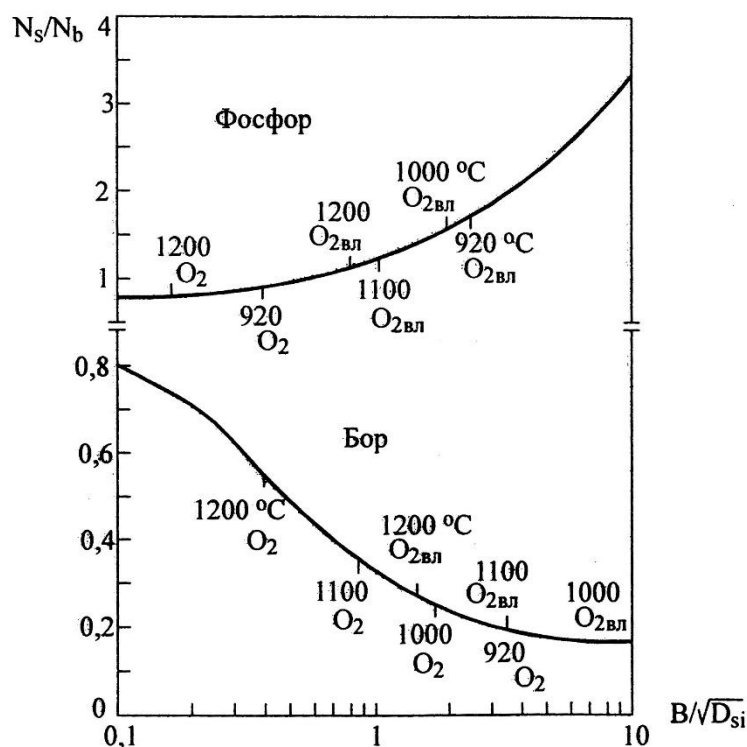


Рис. 7 Перераспределение примесей на границе раздела $Si - SiO_2$ при диффузии в зависимости от температуры и характера окисляющей среды.

Контроль параметров диффузионных слоев

К параметрам диффузионного слоя относят глубину залегания р-п - перехода x_j , поверхностное сопротивление слоя R_s (поверхностную концентрацию примеси N_s) и зависимость концентрации примеси от глубины $N(x)$.

Обычно x_j измеряют с помощью сферического шлифа. Для этого вращающимся металлическим шаром диаметром 20 - 150 мм, на поверхность которого нанесена алмазная паста, вышлифовывают лунку на поверхности пластины. Образовавшаяся лунка должна быть глубже уровня залегания р-п - перехода (рис.8).

Для четкого выявления р-п - перехода (границ областей) применяют химическое окрашивание. Например, при обработке шлифа в растворе, состоящем из HF (20 вес.ч.) и CuSO_4 (100 вес.ч.), покрывается медью п-область. При обработке в плавиковой кислоте с добавкой 0,1%-ной HNO_3 темнеют р-области.

После окрашивания в поле инструментального микроскопа должны быть четко видны две концентрические окружности. Измерив с помощью микроскопа длину хорды внешней окружности, касательную к внутренней окружности, можно рассчитать глубину залегания р-п - перехода:

$$x_j = l^2 / 4d_\phi ,$$

где l - длина хорды; d_ϕ - диаметр металлического шара.

Погрешность определения x_j в этом случае составляет около 2 %.

Для определения удельной электрической проводимости тонких диффузионных слоев измеряется x_j и поверхностное сопротивление слоя R_s четырехзондовым методом. Для измерения R_s на поверхности кремния по прямой линии располагают четыре зонда на равных расстояниях друг от друга (обычно 1 мм). Через внешние зонды пропускают ток I , внутренние зонды служат для измерения падения напряжения U компенсационным методом. Схема измерения представлена на рис.9.

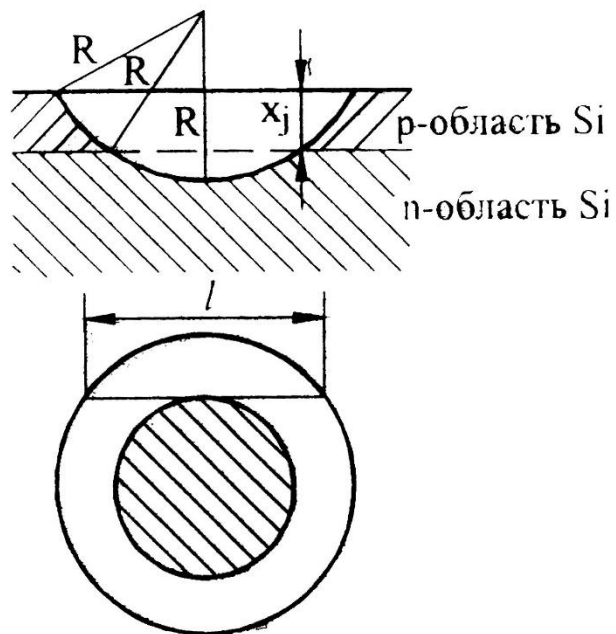


Рис. 8 Принцип измерения глубины залегания р-п перехода

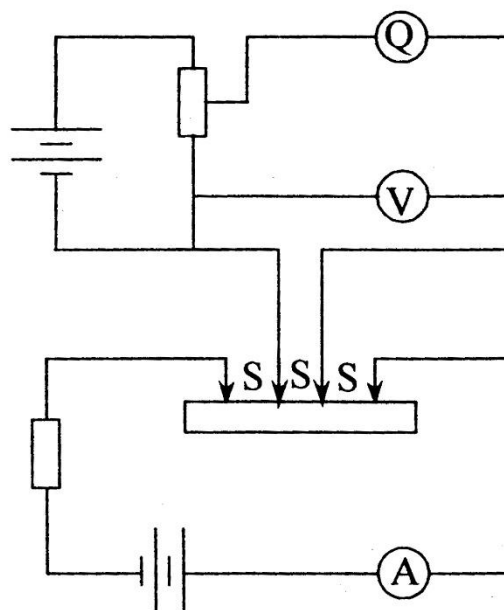


Рис. 9 Схема измерения поверхностного сопротивления диффузионного слоя

Удельное сопротивление слоя, или поверхностное сопротивление (Ом/кв) определяется по формуле

$$R_s = \frac{U}{I} k$$

где k - геометрический коэффициент.

В случае образцов, диаметр которых много больше расстояния между зондами S , коэффициент $k \approx \pi / \ln 2 \approx 4,54$.

Удельное объемное сопротивление (Ом·см) слоя связано с R_s :

$$\rho_v = \frac{1}{\sigma} = R_s x_j, \text{ где } \sigma - \text{удельная проводимость слоя.}$$

С помощью четырехзондового метода можно построить график зависимости распределения концентрации примеси по глубине слоя. С этой целью измерения R_s чередуют со снятием тонких поверхностных слоев кремния (анодное окисление кремния с последующим травлением SiO_2).

Между средней проводимостью слоя и поверхностной концентрацией примеси в слое существует связь, для определения которой необходимо знать закон распределения примеси и исходную концентрацию ее в подложке N_n . Для двух функций распределения (\exp и erfc) этот расчет приводится в специальной литературе.