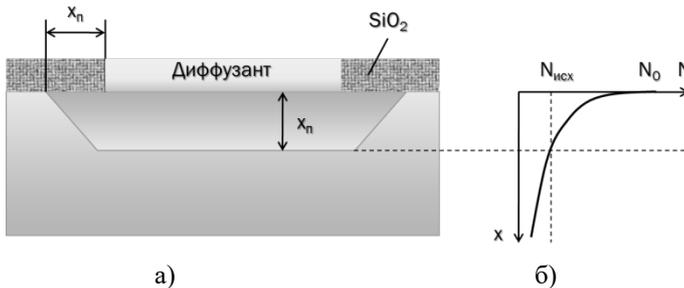


### 1.13. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСИ

**Цель лекции:** ознакомление с принципами термической диффузии примеси.

#### 1.13.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Диффузия – процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. В микроэлектронике термическая диффузия используется в основном для внедрения атомов легирующего элемента в кристаллическую решетку полупроводника, что приводит к образованию области с противоположным по отношению к исходному материалу типом проводимости (рис. 1.13.1). При этом вновь образованная область оказывается ограниченной  $p$ - $n$ -переходом.



**Рис. 1.13.1.** Диффузия легирующей примеси противоположного по отношению к исходному материалу типу: а – образование  $p$  –  $n$  перехода и боковая диффузия; б – профиль распределения примеси

Количество введенной примеси должно быть достаточным для компенсации влияния примеси в исходном материале;  $p$ - $n$ -переход образуется на глубине  $x_n$ , где концентрация введенной примеси оказывается равной концентрации исходной примеси  $N_{исх}$  (рис. 1.13.1 б)

Исходное вещество, называемое *диффузантом*, должно иметь скорость диффузии в  $Si$  на несколько порядков выше, чем его скорость диффузии в  $SiO_2$ .

Из-за того что диффузия происходит во всех направлениях (не только вглубь подложки, но и в бок), боковые стенки  $p$ - $n$ -перехода всегда расположены под слоем окисла, а размеры диффузионной области больше размеров окна по всему периметру (рис. 1.13.1 а). Это обстоятельство

учитывают при проектировании фотошаблонов, формирующих рисунок в окисной маске. При этом примесь по глубине распределяется неравномерно, наибольшая концентрация внедренной примеси  $N_0$  будет на поверхности.

Существует несколько механизмов диффузии:

- вакансионный;
- межузельный;
- эстафетный;
- краудионный;
- диссоциативный.

Для термической диффузии в кремний донорных и акцепторных примесей реализуется диффузия по вакансионному механизму, при котором мигрирующий атом (примесный или собственный) мигрирует на место вакансии, освобождая свое место в узле кристаллической решетки (рис. 1.13.2).

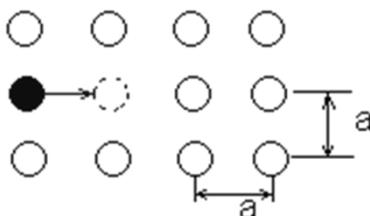


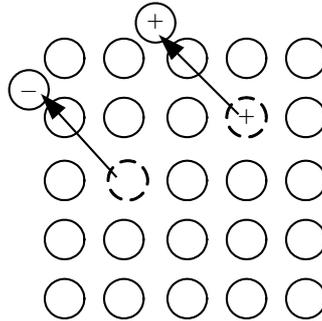
Рис. 1.13.2. Вакансионный механизм диффузии

Атом примеси, проникший вглубь кристалла, способен генерировать свободный носитель заряда (электрон или дырку) только в том случае, если он займет место в узле кристаллической решетки. Поэтому высокая плотность вакансий в кремнии является обязательным условием получения высоколегированных диффузионных областей. Концентрация вакансий в исходном материале при  $T=20^\circ\text{C}$  чрезвычайно мала и составляет  $\sim 10^7 \text{ см}^{-3}$ . Плотность упаковки атомов кремния  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то есть на каждые  $5 \cdot 10^{15}$  атомов  $\text{Si}$  приходится одна вакансия.

При  $T=900 \dots 1200^\circ\text{C}$  средняя энергия атомов возрастает, и, соответственно, повышается концентрация вакансий, достигая значений  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , то есть одна вакансия приходится на 50 узлов решетки.

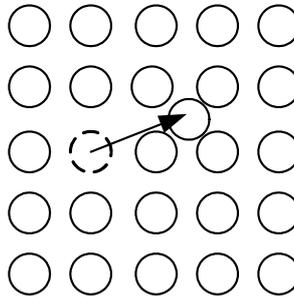
Согласно современным представлениям о кристаллической структуре вещества, кристаллическая решетка полупроводникового материала не идеальна и содержит дефекты двух видов: дефекты по Шоттки и дефекты по Френкелю.

*Дефекты по Шоттки* – это вакансии, образующиеся в результате поверхностного испарения атомов  $Si$  и образования пустых узлов и их диффузии вглубь за счет встречной самодиффузии атомов  $Si$  (рис. 1.13.3).



**Рис. 1.13.3.** Дефект по Шоттки

*Дефекты по Френкелю* – это вакансии, образующиеся за счет смещения атомов  $Si$  в междоузлия в результате теплового движения и образования пары «вакансия–атом в междоузлии» (рис. 1.13.4).



**Рис. 1.13.4.** Дефект по Френкелю

При проведении процесса диффузии в качестве легирующих примесей выбирают элементы, имеющие достаточно высокую скорость диффузии и хорошую растворимость в полупроводнике при температуре диффузии.

Для получения областей  $p$ -типа (дырочная проводимость) используют элементы III группы таблицы Менделеева –  $B, In, Ga$ , во внешней электронной оболочке которых недостает одного валентного электрона для создания ковалентной связи с атомом 4-валентного  $Si$ . Эти элементы называют *акцепторными примесями*.

Для получения областей  $n$ -типа (электронная проводимость) используют элементы V группы таблицы Менделеева –  $P, As, Sb$ , имеющие избыточный валентный электрон по сравнению с  $Si$ . Эти элементы называют *донорными примесями*.

### 1.13.2. I и II законы Фика

Процессы диффузии описываются I и II законами Фика.

Первый закон Фика устанавливает связь между плотностью потока атомов и градиентом концентрации легирующего вещества. В одномерном приближении (в направлении  $x$ ):

$$J = -D \frac{dN}{dx},$$

где  $J$  – плотность потока атомов примеси;  $N$  – концентрация атомов примеси;  $D$  – коэффициент диффузии.

Знак «минус» указывает, что движение вещества происходит в направлении уменьшения его концентрации.

Коэффициент диффузии  $D$  численно равен количеству примесных атомов, проходящих через площадку в  $1 \text{ см}^2$  за  $1 \text{ с}$  при градиенте концентрации, равном  $1 \text{ см}^{-4}$ .

Коэффициент диффузии зависит от температуры и определяется по уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{kT}},$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $E_0$  – энергия активации примеси (для  $B$  – 3,7 эВ, для  $P$  – 4,4 эВ);  $k$  – постоянная Больцмана ( $k = 8,86 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$ );  $D_0$  – коэффициент, зависящий от рода полупроводника, типа диффундирующей примеси, кристаллографического направления и концентрации примеси в исходном материале.

При диффузии в беспримесном кремнии для  $BD_0 = 14$ , а для  $PD_0 = 1500$ .

**Диффузионный профиль и II закон Фика.** Рассмотрим площадь в  $1 \text{ см}^2$  толщиной  $dx$ . Очевидно, что изменение числа атомов примеси в элементарном объеме за время  $dt$  должно быть равно изменению плотности потока на интервале  $dx$  за то же самое время, т. е.

$$dNdx = -dJdt.$$

Используя первый закон Фика, получим выражение для второго закона Фика:

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

**Диффузия из неограниченного источника** (поверхностная концентрация примеси  $N_0 = \text{const}$  при любом времени  $t$ ). Решение дифференциального уравнения в этом случае имеет вид:

$$N = N_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = N_0 \left( 1 - \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right),$$

где  $\Phi(V)$  – функция ошибок;  $erfc(V) = 1 - \Phi(V)$  – дополнительная функция ошибок;

$$erfc(V) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{V^2} e^{-V^2} dV.$$

Нас будет интересовать доза легирования  $Q$  т. е. число атомов примеси, введенных через поверхность с площадью  $S = 1 \text{ см}^2$  за все время процесса диффузии. Ответ на этот вопрос можно получить на основании I закона Фика:

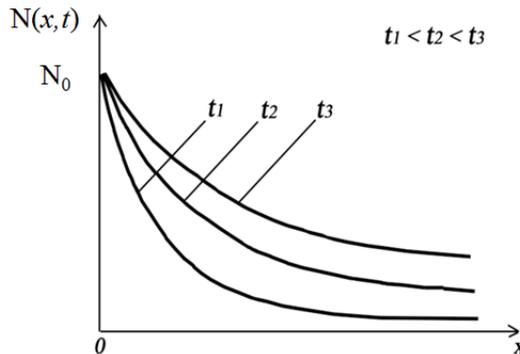
$$Q = \int_0^t J dt = 2N_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \approx 1,13N_0 \sqrt{Dt}.$$

Диффузию из неограниченного источника называют также *операцией загонки*. График распределения примесей по глубине при разных значениях времени для данного случая диффузии показан на рис. 1.13.5.

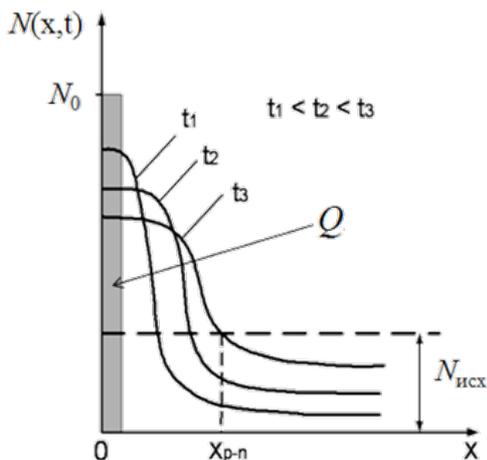
Другим случаем решения дифференциального уравнения II закона Фика является **диффузия из ограниченного источника**. В этом случае граничное условие запишется как  $Q = \text{const}$ , а решение уравнения имеет вид:

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}.$$

Этот тип диффузии также называют *тразгонкой*. График распределения примесей по глубине при разных значениях времени для данного случая диффузии показан на рис. 1.13.6.



**Рис. 1.13.5.** График распределения примесей по глубине при диффузии из неограниченного источника



**Рис. 1.13.6.** График распределения примесей по глубине при диффузии из ограниченного источника

Загонка и разгонка примеси используются при двустадийной диффузии для формирования глубоких  $p$ -переходов. На первой стадии в результате загонки образуется тонкий приповерхностный слой, насыщенный примесью с требуемой дозой легирования  $Q$ . Разгонка используется во второй стадии для окончательного формирования диффузионного профиля, в результате чего примесь перераспределяется, а глубина залегания  $p$ -перехода  $x_{p-n}$  становится больше.

### 1.13.3. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ОБОРУДОВАНИЯ

Использовать чистые атомарные  $B$ ,  $P$ ,  $As$  трудно. Фосфор – легко воспламеняется. Мышьяк – токсичен. Бор имеет высокую температуру плавления. Поэтому в качестве источников примеси при диффузии используют химические соединения этих элементов – ангидриды, галогениды, гидриды, обладающие достаточной летучестью. Эти соединения получили название *диффузантов*.

Различают твердые, жидкие и газообразные диффузанты.

В зону диффузии диффузанты вводят в газообразном или парообразном (для жидких и твердых диффузантов) состоянии.

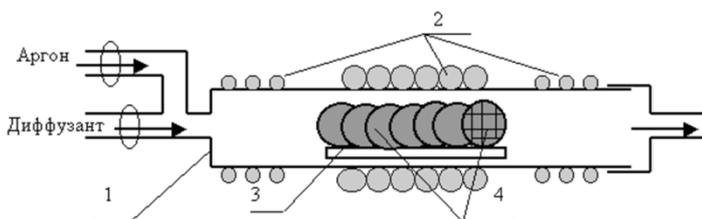
Недостатки твердых диффузантов ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ) – трудно регулировать давление паров этих диффузантов и, как следствие, получается низкая воспроизводимость результатов диффузии.

Жидкие ( $BBr_3$ ,  $PBr_3$ ) – обладают высокой упругостью пара при невысокой температуре, что позволяет применять более простые однозонные печи. Для транспортировки паров этих диффузانتов используют другие газы, не взаимодействующие с  $Si$  и не диффундирующие в него (аргон и азот).

Наиболее технологичны газообразные диффузанты – диборан  $B_2H_6$  и фосфин  $PH_3$ . Источник – баллоны со сжатым газом. Использование данных диффузантов приводит к высокой воспроизводимости процесса. Недостаток – высокая токсичность. Предельная концентрация: для  $B_2H_6$  –  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , для  $PH_3$  –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , для  $SbH_3$  (стибин) –  $0,05 \text{ мг/м}^3$ .

Схема рабочей камеры диффузионной печи приведена на рис. 1.13.7.

При выполнении загонки примеси или одностадийного процесса диффузии в камеру из внешнего источника непрерывно подается диффузانت, представляющий смесь легирующей примеси (акцептор бор или донор фосфор) с транспортирующим газом (аргон). В зоне реакции образуется оксид легирующего элемента, а на поверхности кремниевых пластин выделяется элементарная примесь.



**Рис. 1.13.7.** Рабочая камера диффузионной печи; 1 – кварцевая или керамическая труба; 2 – резистивные нагреватели (3 секции с независимым регулированием температуры); 3 – кварцевый или керамический держатель; 4 – обрабатываемые пластины.

Рабочая камера и держатель подложек выполняется из тугоплавкого материала. При диффузии в открытой трубе легко управлять составом парогазовой смеси, скоростью потока газа, а также обеспечить требуемый профиль распределения примесей. Воспроизводимость параметров диффузии от пластины к пластине и по площади каждой пластины зависит от распределения температуры в рабочей зоне печи, числа пластин, их расположения относительно газового потока, типа диффузанта, чистоты проведения процесса.

### 1.13.4. ОПЕРАЦИОННЫЙ ЦИКЛ

В операционном цикле канал уже настроен на определенный температурный режим. Поэтому нет необходимости регулировки температуры.

Операции цикла:

1. «Промывка» реактора аргоном с расходом до 150 дм<sup>3</sup>/ч.
2. Загрузка (через бокс) кассеты с пластинами в печь и их прогрев в течение 10 мин с подачей аргона для удаления адсорбированных поверхностью пластин газов.
3. Подача аргона с парогазовой смесью (диффузант + кислород).
4. Выдержка при постоянной температуре в течение контролируемого времени (собственно процесс диффузии).
5. В конце процесса – подача кислорода для окисления поверхности пластины (10–15 мин).
6. Прекращение подачи смеси, продувка канала аргоном и извлечение кассеты с пластинами.

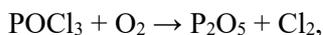
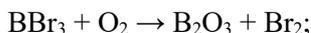
Процесс диффузии проводят в помещениях 2–3-го классов чистоты. Каждый канал используют только для проведения строго определенного процесса (например, только диффузии базы или эмиттера). Нельзя смешивать процессы.

Важную роль в диффузионном процессе играет окисляющая среда. Растущая в процессе диффузии пленка SiO<sub>2</sub> предохранила поверхность Si от эрозии и нежелательных химических реакций, что существенно повышает воспроизводимость параметров диффузионных областей.

Окислительный процесс при использовании жидких и газообразных диффузантов состоит из следующих стадий:

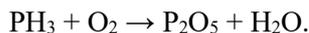
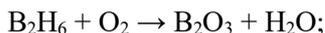
1. Взаимодействие диффузанта с O<sub>2</sub> в газовой фазе с выделением ангидрида легирующего элемента:

а) *жидкие*:



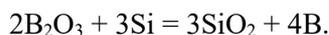
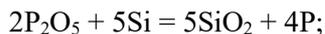
POCl<sub>3</sub>– хлорокись фосфора, испаряется при 2–40°C; PBr<sub>3</sub> – трибромид фосфора (испаряется при 170°C и применяется в атмосфере без кислорода); PCl<sub>3</sub> – трихлорид;

б) *газообразные*:



2. Диффузия ангидрида через растущий окисел к границе раздела Si–SiO<sub>2</sub>.

3. Взаимодействие молекул ангидрида с Si и выделение атомов примеси:



4. Диффузия атомов легирующего элемента в кристаллическую решетку кремния.

Образующиеся в процессе загонки окисел кремния с примесью  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  представляют собой фосфорно-силикатное и боросиликатное стекла.

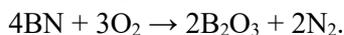
При разгонке они могут служить источником примеси и потому подлежат травливанию вместе с окисной маской по всей поверхности.

Разгонку проводят также в окислительной среде.

### 1.13.5. ТВЕРДЫЕ ПЛАНАРНЫЕ ИСТОЧНИКИ (ТПИ)

Перспективной является диффузия из ТПИ. Чистые реактивы – малые утечки, что хорошо для мелкосерийного производства.

Пример: нитрид бора (BN), поверхность которого предварительно обработана в сухом  $\text{O}_2$  при  $T = 1200^\circ\text{C}$ , в результате чего образуется борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ , который испаряется:



Донорный ТПИ – пластины метафосфата алюминия  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , который в диапазоне температур  $750\text{--}1200^\circ\text{C}$  разлагается по реакции



Периодически ТПИ подлежат регенерации. Большой долговечностью обладают пористые стеклокерамические ТПИ состава:  $\text{SiO}_2$  – 15,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28,7%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 14,3%,  $\text{MgO}$  – 14,3%. Диффузию из ТПИ осуществляют в однозонных диффузионных печах в потоке защитного газа ( $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ ).

### 1.13.6. НЕДОСТАТКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

Термическая диффузия имеет ряд недостатков, которые ограничивают ее применение. К ним относятся:

- высокая температура процесса приводит к перераспределению примеси в ранее сформированных областях и смещению *p-n* переходов;
- наличие боковой диффузии, что увеличивает площадь областей и снижает точность;
- зависимость коэффициента диффузии и растворимости примеси от температуры исключает возможность использования многих полупроводниковых материалов и легирующих примесей, перспективных для микроэлектроники;

- все примеси имеют предельную растворимость в кремнии (табл. 1.13.1);
- процесс диффузии занимает много времени.

Таблица 1.13.1.

Предельная растворимость примеси в кремнии при температуре 1100°C

<b>Примесь</b>	<b>Предельная растворимость (атом/см<sup>3</sup>)</b>
Мышьяк (As)	$1.7 \times 10^{21}$
Фосфор (P)	$1.1 \times 10^{21}$
Бор (B)	$2.2 \times 10^{20}$
Сурьма (Sb)	$5.0 \times 10^{19}$
Алюминий (Al)	$1.8 \times 10^{19}$

Указанные недостатки существенно ограничивают использование термической диффузии в современной микроэлектронике, где ее заменяет ионная имплантация.

### ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ 13

Вопрос 1	Какое из указанных веществ может быть использовано в качестве акцепторной примеси?
Ответы:	
1	Бор
2	Фосфор
3	Медь
Вопрос 2	При каких температурах проводится диффузия примесей в кремний?
Ответы:	
1	900...1200 °C
2	1300...1500 °C
3	300...500 °C