

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ И
ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ
ИНТЕГРАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ**

**ДИФФУЗИЯ
ПРИМЕСЕЙ**

Цель процесса диффузии

Внедрение атомов легирующего элемента в кристаллическую решётку полупроводника для образования области с противоположным относительно исходного материала типом проводимости. Образованная область оказывается ограниченной **p-n-переходом.**

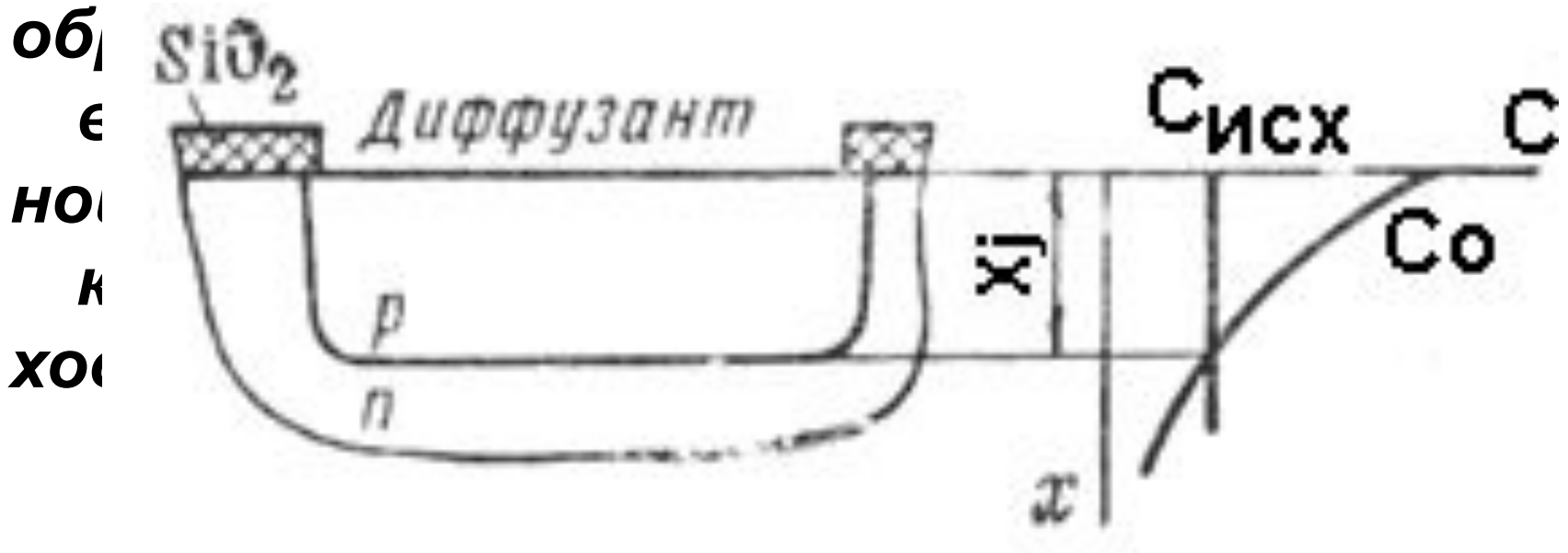
Количество вводимой примеси должно:

- Компенсировать влияние примеси в исходном материале;**
- Создавать избыток примеси для обеспечения про-**

Образование p-n-перехода

Концентрация введённой примеси монотонно убывает в направлении от поверхности, через которую происходит диффузия, вглубь кристалла.

Переход



Особенности формирования конфигурации диффузионных областей

- 1. Размеры диффузионных областей в плане определяются размерами окна в слое окисла кремния (т.к. скорость диффузии в SiO_2 на несколько порядков ниже, чем в кремнии);**
- 2. Диффузия примеси происходит изотропно, т.е. боковые стенки p-n-перехода всегда расположены под слоем окисла, а размеры диффузионных**

Термины и определения

Диффузия в полупроводниках – процесс последовательного перемещения атомов примеси в кристаллической решётке, обусловленный тепловым движением.

В полупроводниках существует два вида диффузии:

- **Самодиффузия** – диффузия в кристалле, находящемся в состоянии химического равновесия (однородный химический состав и распределе-

Диффузия в технологии ИИЭ

***Для формирования р-п-переходов
исполь-
зуется химическая диффузия
примесных
(растворенных) атомов, которые
вводят-
ся в кристаллическую решетку для
измене-
ния её электрофизических свойств.***

Модель диффузии

При повышенной температуре атомы в узлах решётки колеблются вблизи равновесного положения. Перемещение примеси в решётке происходит посредством последовательных скачков, осуществляемых в трёх направлениях.

Основные механизмы диффузии:

- Вакансионный;**
- Межузельный;**
- Эстафетный;**
- Краудсионный;**

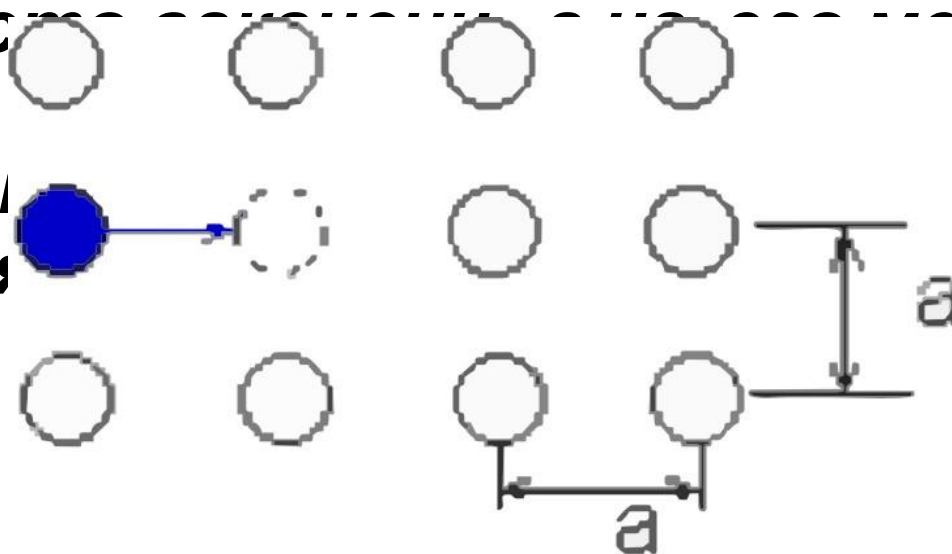
Диффузия по вакансиям

Механизм диффузии, при котором мигрирующий атом (примесный или собственный) перемещает-

ся на место в узле

кри-

сталлической
вакансия



Новая

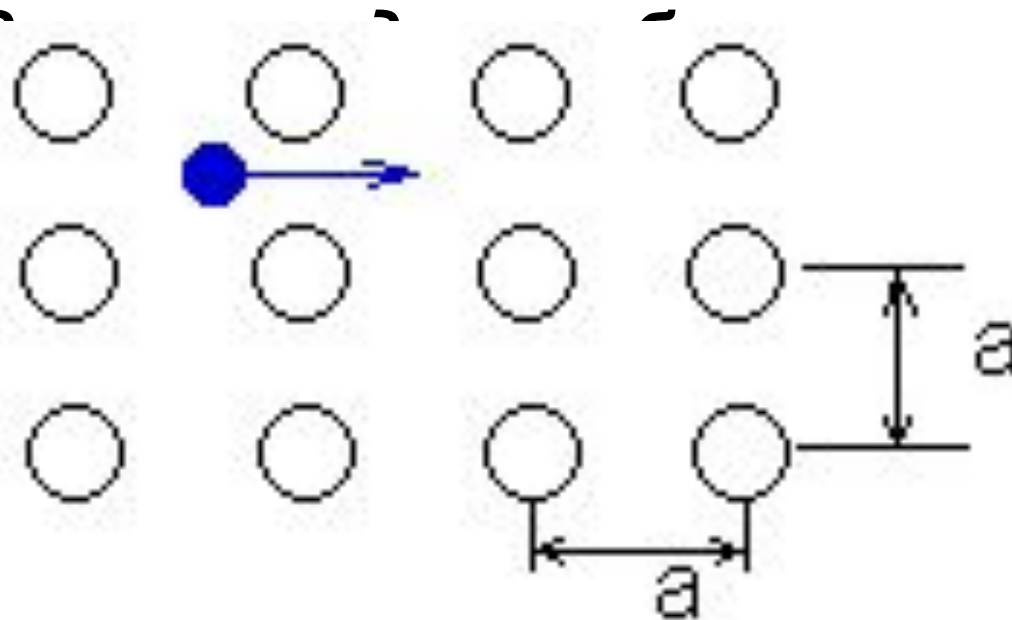
○ - собственный атом

● - атом примеси

○ - вакансия

Диффузия по междоузлиям

Данный механизм сопровождается переходом мигрирующего атома (как правило примесного) из одного междоузлия в узлах кристалла



ализации

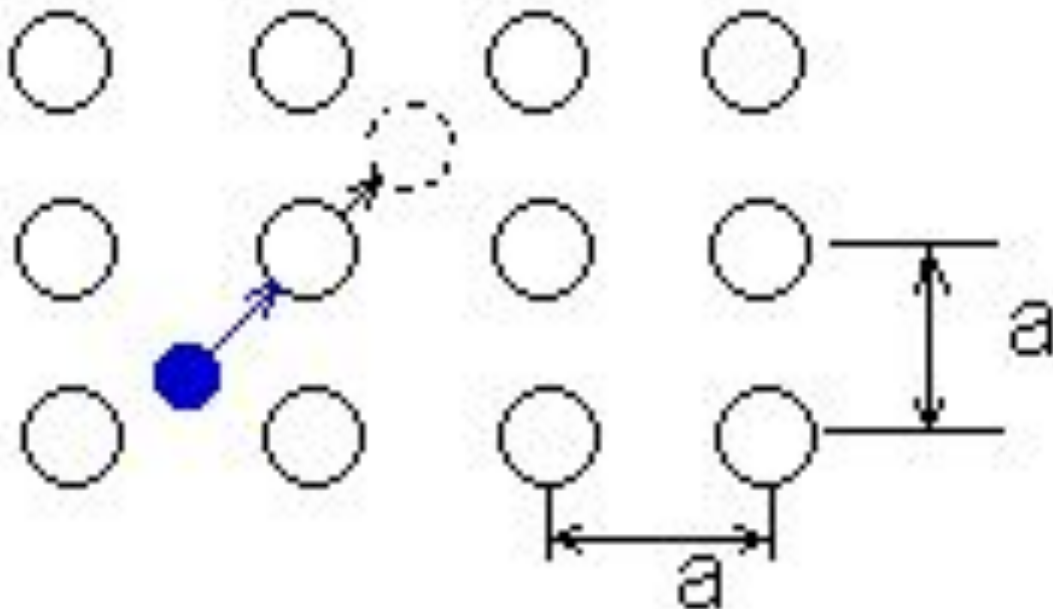
○ - собственный атом

● - атом примеси

Эстафетный механизм

В отличие от междоузельного механизма диффузии, примесные атомы внедряются в узлы кристаллической решетки. В этом

собственные атомы просто

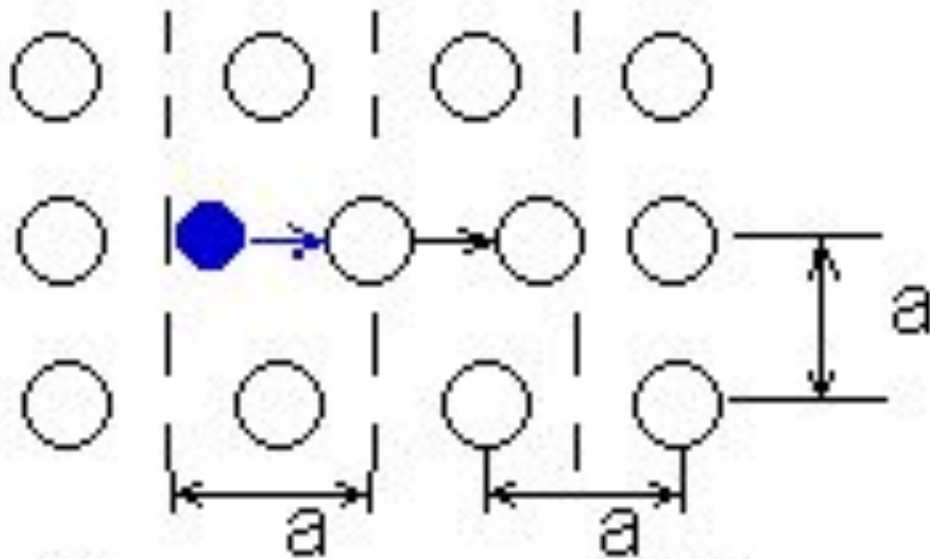


○ - собственный атом

● - атом примеси

Краудионный механизм диффузии

Данный механизм тесно связан с эстафетным. При этом междуузельный атом, расположенный посередине между двумя узлами решетки, перемещается в направлении одного из них, смещая его из положения в узле решетки. Вытесненный атом становится междуузельным и занимает



○ - собственный атом

● - атом примеси

Диссоциативный механизм диффузии

***Данный механизм связан с распадом
КОМП-
лексов молекул и диффузией
составляю-
щих их компонент (атомов или ионов)
в
кристаллической решетке.***

Количественные закономерности диффузии

В связи с малой толщиной диффузионных областей по сравнению с размерами в плане задачу диффузии рассматривают как одномерную

Первый закон Фика $J = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$

J – скорость переноса вещества через сечение единичной площади (диффузионный поток) [$\text{м}^2 \times \text{с}^{-1}$],

C – концентрация растворенного вещества, x – ось координат, совпадающая с направлением потока вещества,

D – коэффициент диффузии [$\text{м}^2 \times \text{с}^{-1}$];

t – время.

Уравнение Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT)$$

$k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная
Больцмана;

T – абсолютная температура
процесса;

E_a – энергия активации процесса
диффузии;

D_0 – коэффициент, зависящий от рода

Диффузионные параметры различных элементов в кремнии

Эле- мент	D при 1473 К, м²/с	D₀, м²/с	E_a · 10⁻¹⁹, Дж	Тип проводи- мости
B	2,8 · 10⁻¹⁶	(5–10,5) · 10⁻⁴	5,6–5,92	p
Al	1,5 · 10⁻¹⁵	(4,8–8,0) · 10⁻⁴	5,28	p
Ga	(2,5– 4,1) · 10⁻¹⁶	3,6 · 10⁻⁴	5,6–6,56	p
In	8,3 · 10⁻¹⁷	16,0 · 10⁻⁴	6,24	p
P	2,8 · 10⁻¹⁶	10,5 · 10⁻⁴	5,92	n
As	2,7 · 10⁻¹⁷	0,32 · 10⁻⁴	5,76	n
Sb	2,2 · 10⁻¹⁷	5,6 · 10⁻⁴	6,24	n

Второй закон Фика

Описывает изменение концентрации растворенного вещества во времени

1. При низкой концентрации примеси и малых X_j коэффициент диффузии не зависит от концентрации:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

2. В случае высокой концентрации примеси и больших X_j коэффициент диффузии зависит от концентрации:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \right]$$

Диффузия из неограниченного источника

Начальные условия:

$$C(x, 0) = 0.$$

Граничные условия:

$$C(0, t) = C_0; \quad C(x \gg 0, t) = 0.$$

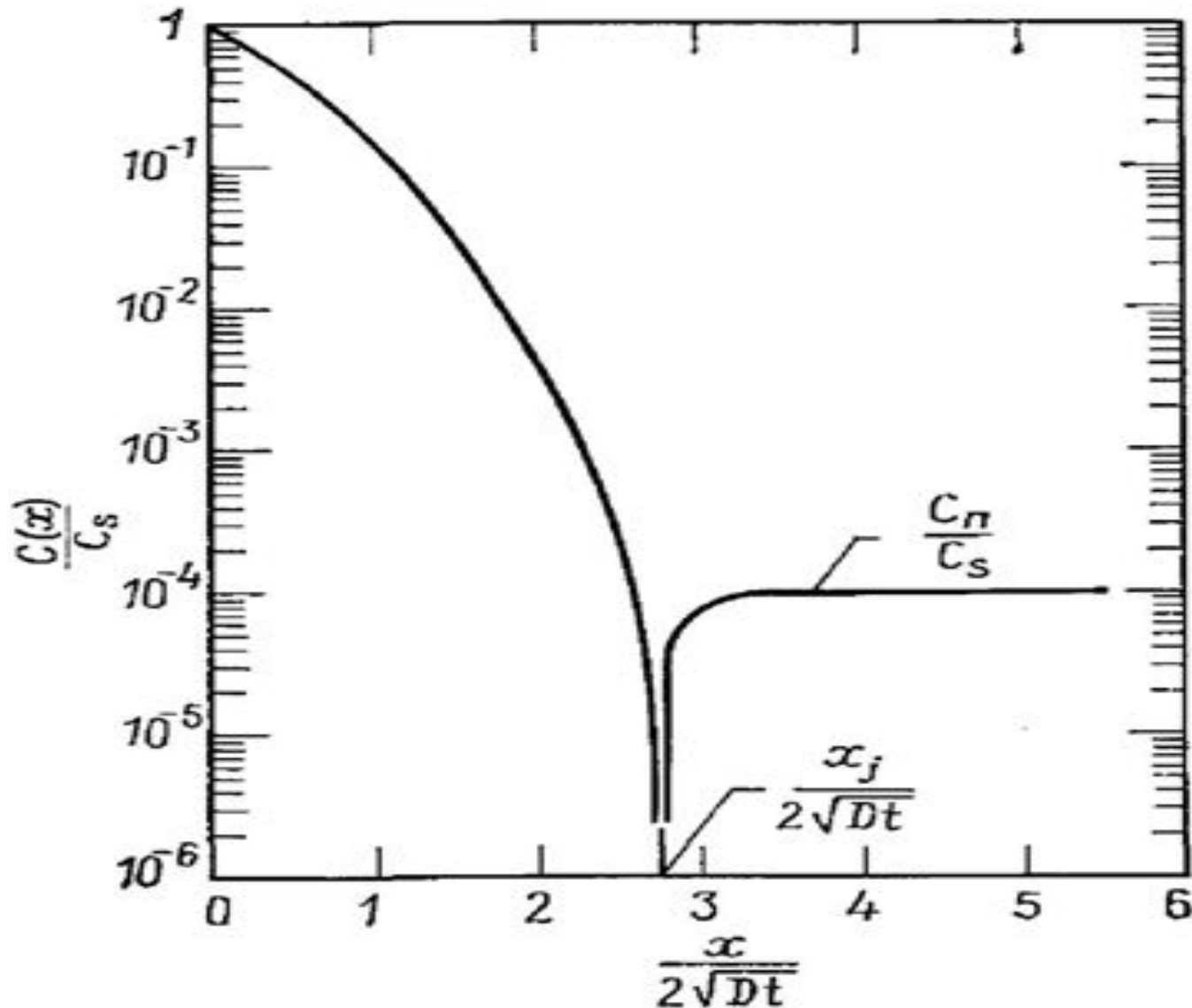
Решение 2 закона Фика $C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

где $\operatorname{erfc}(z)$ – дополнительная функция ошибок.

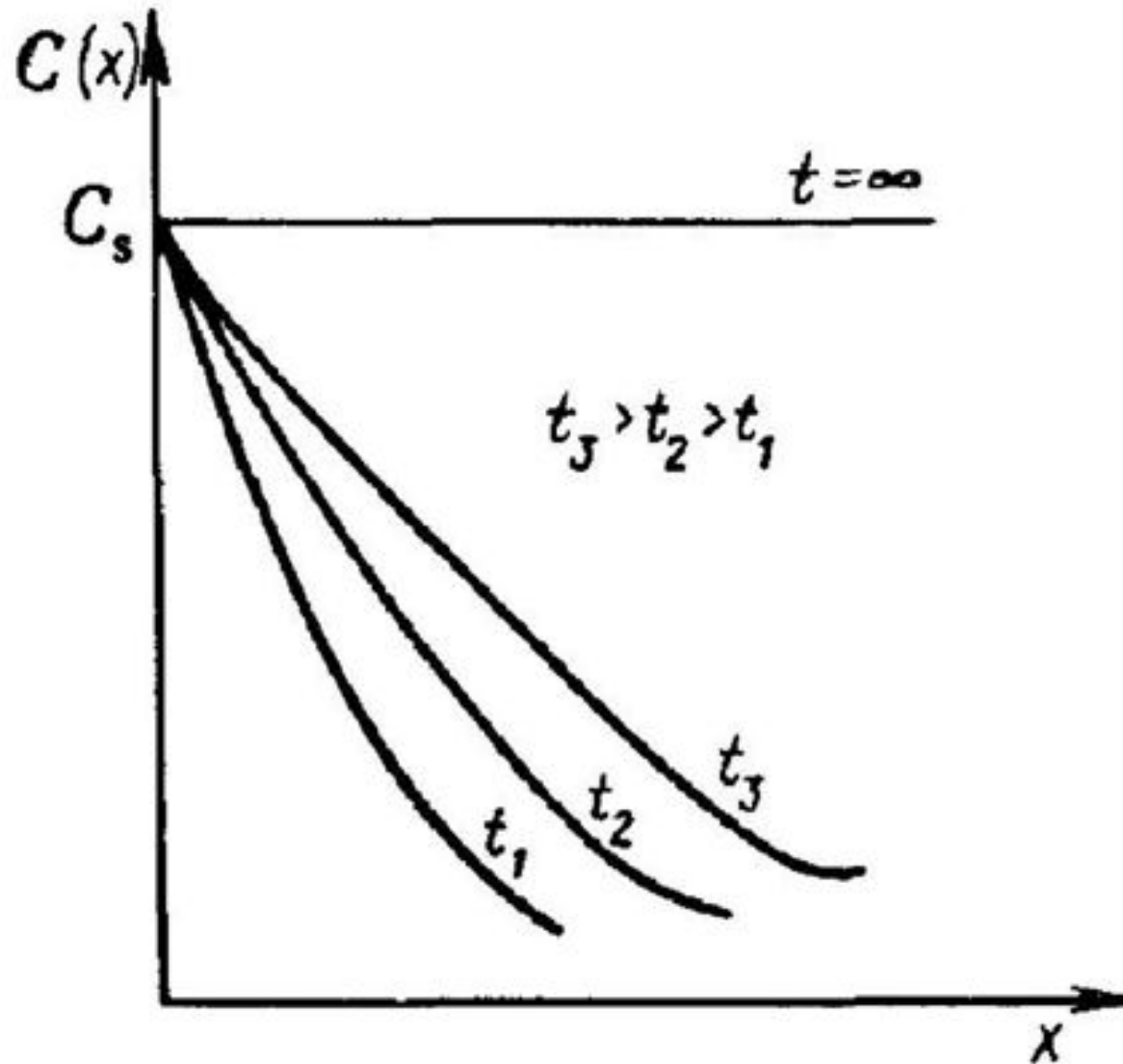
Количество

$$S = \int_0^t J dt = 2C_0 \sqrt{Dt/\pi}$$

Нормированное распределение дополнительной функции

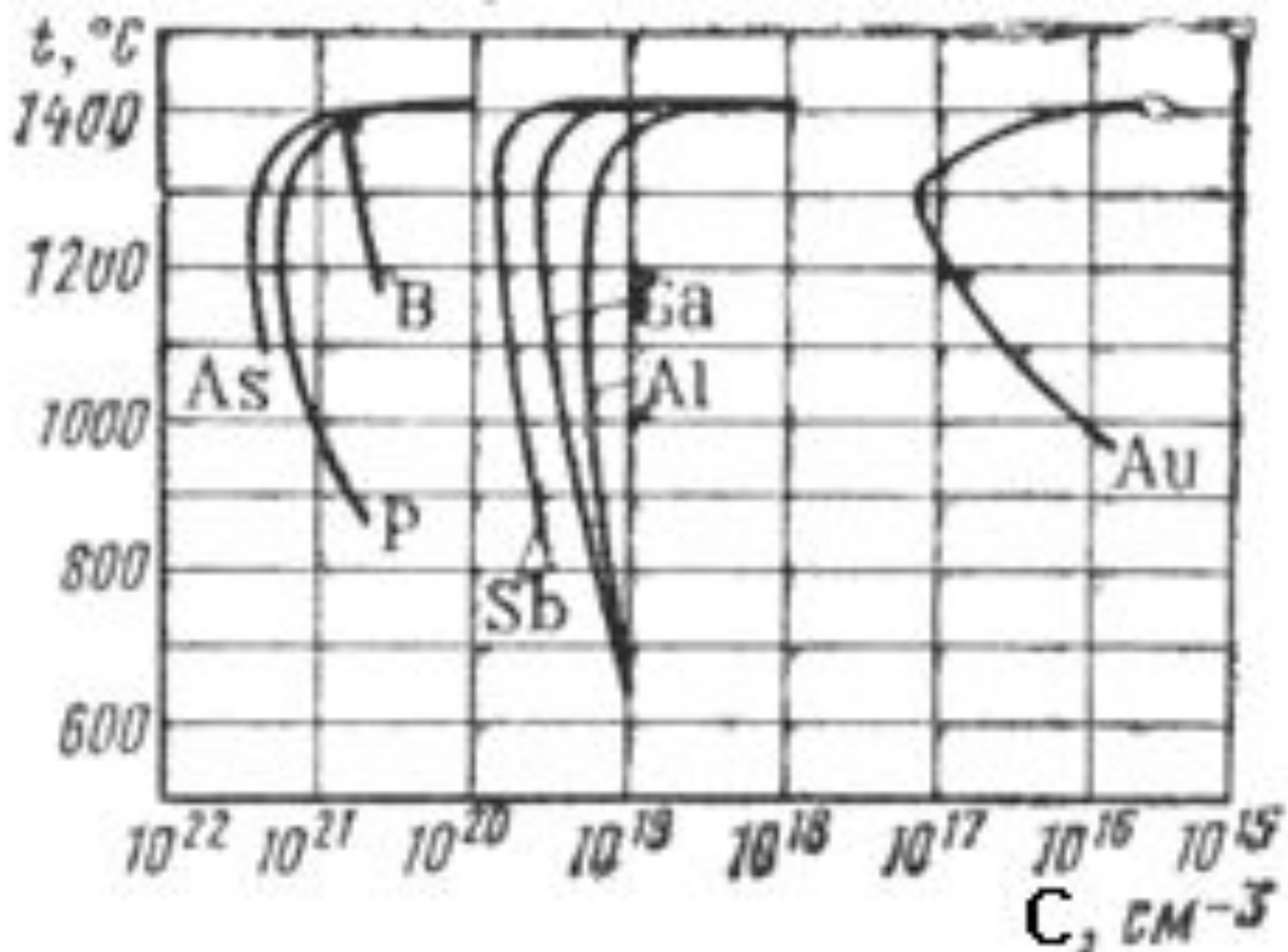


Распределение примеси при диффузии из бесконечного



Зависимость предельной растворимости некоторых элементов в кремнии в твердой фазе от

$K_{\text{п}}$



Диффузия из ограниченного источника

Начальные условия:

$$C(x, 0) = 0.$$

Граничные условия:

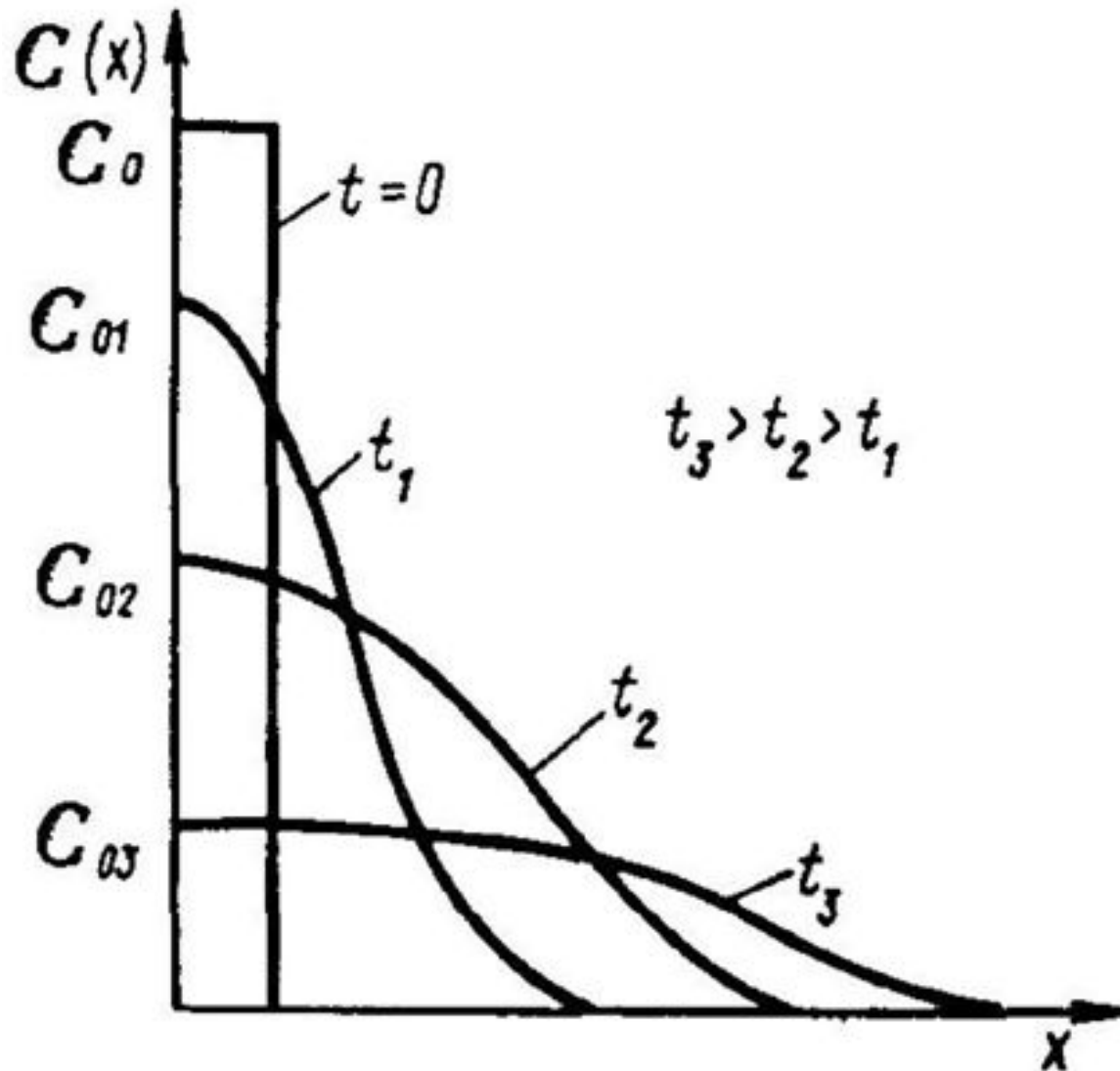
$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = S, \quad C(x, \infty) = 0$$

Решение 2 закона Фика:

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

где S - количество атомов примеси на единицу площади (доза)

Распределение примеси при диффузии из ограниченного



Особенности применения чистых легирующих элементов

Использовать чистые легирующие элементы в качестве источников примеси в процессе диффузии затруднительно:

- Бор** является тугоплавким элементом и при температуре диффузии имеет ничтожно малую упругость пара;
- Фосфор** при нагреве легко воспламеняется;

Способы диффузионного

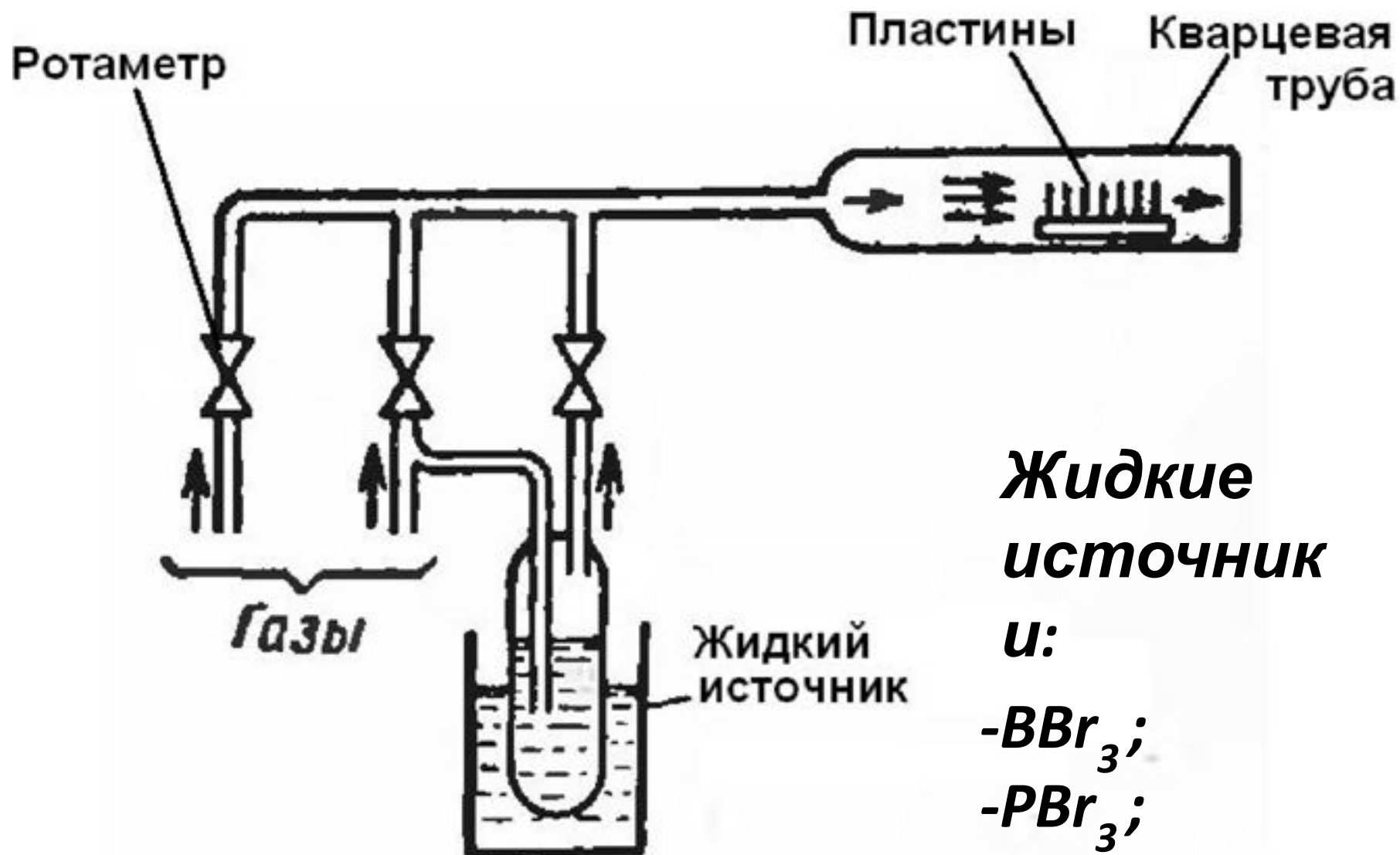
легирования

В качестве источников примеси применяют различные соединения (ангидриды, галогениды, гидриды легирующего элемента (т. н. диффузанты).

По способу нанесения диффузанта процессы различают:

1. Нанесение диффузанта на пластины в ходе диффузии (**внешний источник**):
 - **твёрдый источник**;
 - **жидкий источник**;
 - **газообразный источник**.

Диффузия из жидкого источника

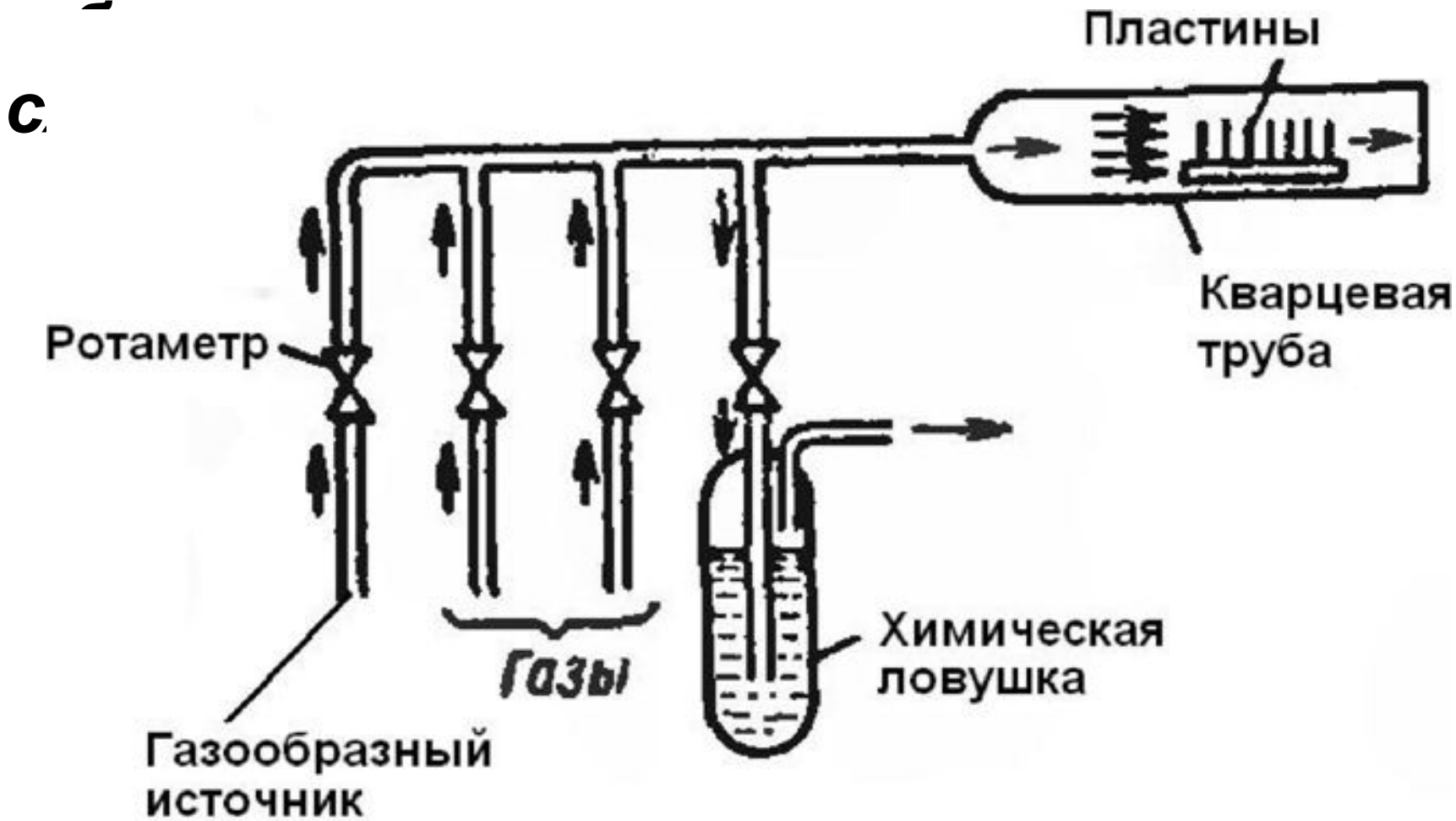


**Жидкие
источник
и:**



Диффузия из газообразного источника

Источником примеси является



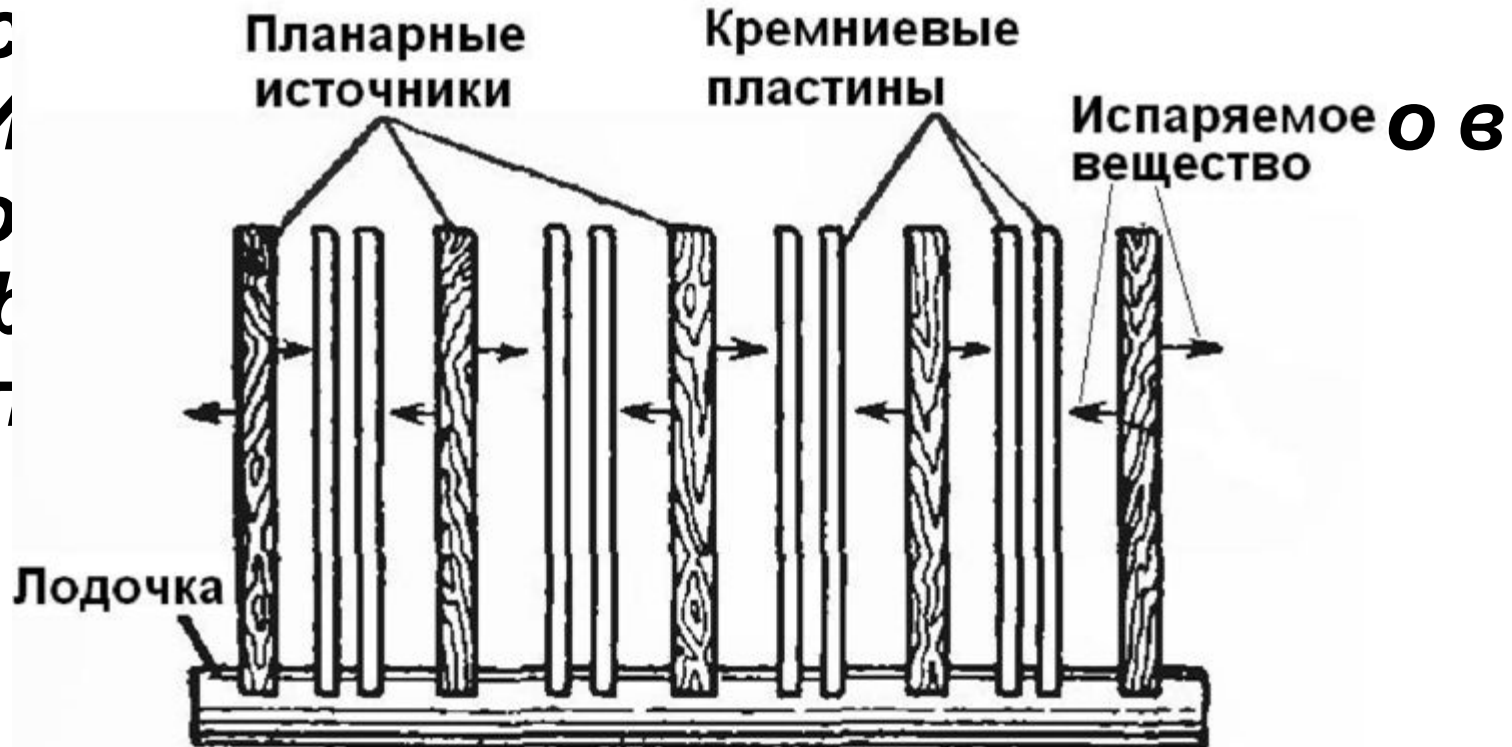
Особенности диффузии из газообразных источников

- Метод характеризуется высокой технологичностью, воспроизводимостью и легкостью управления концентрацией примеси;**
- Недостатком метода является высокая токсичность гидридов, что требует тщательной герметизации элементов установок, сбора продуктов реакции с их удалением.**

Диффузия из твёрдого источника

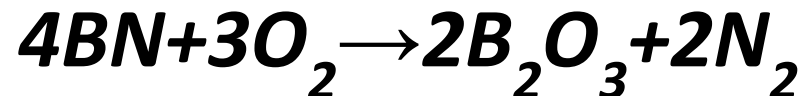
Твёрдый планарный источник (ТПИ) – пластина, содержащая твёрдый диффузант (B_2O_3 или P_2O_5) и инертную тугоплавкую

ос
ТПИ
зо
диф
пл



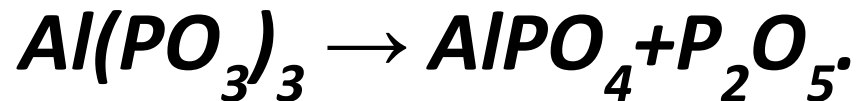
Акцепторные ТПИ

**Представляют собой кремниевую пласти-
ну с нанесенным слоем B_2O_3 либо
пластину
нитрида бора, обработанную в сухом
кис-
лороде при температуре $1200^\circ C$:**

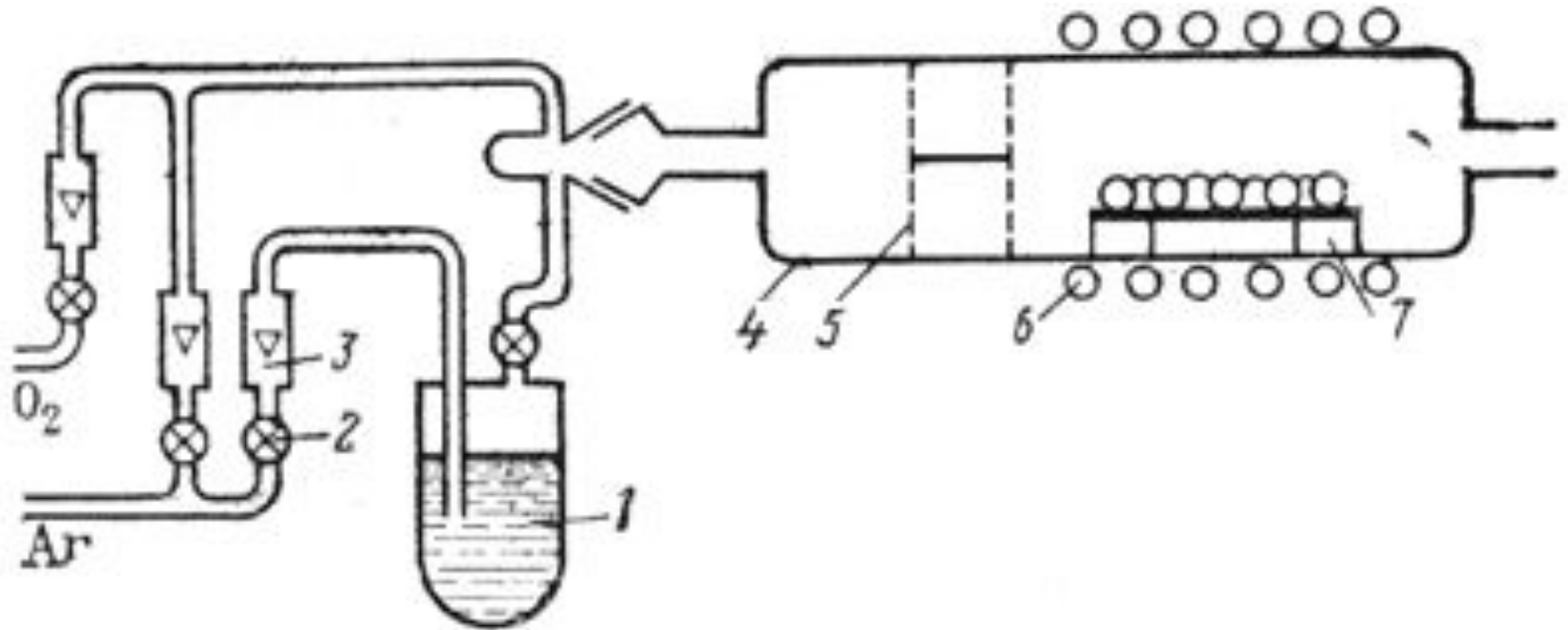


Донорные ТПИ

**Примером может служить пластина
ме-
тафосфата алюминия, который в
диапа-
зоне температур 700 – 1200 °С
разлагает-
ся по реакции:**



Технология диффузии из внешнего источника



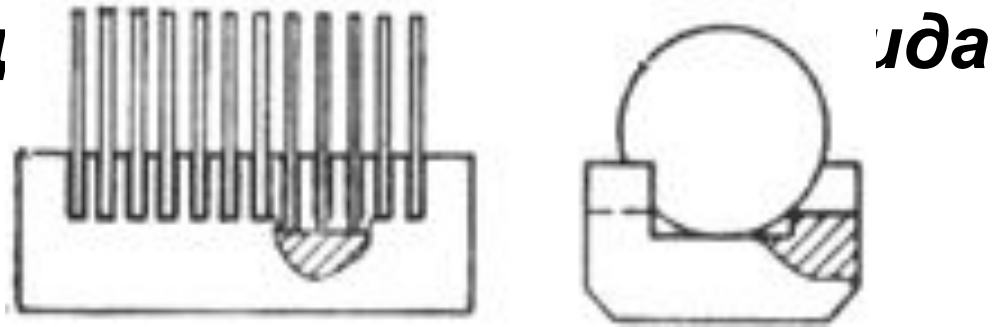
**1 – источник жидкого диффузанта, 2 – вен-
тиль, 3 – ротаметр, 4 – кварцевая
труба, 5 – газосмеситель, 6 –
нагреватель, 7 – квар-цевая кассета с**

Особенности устройства реактора

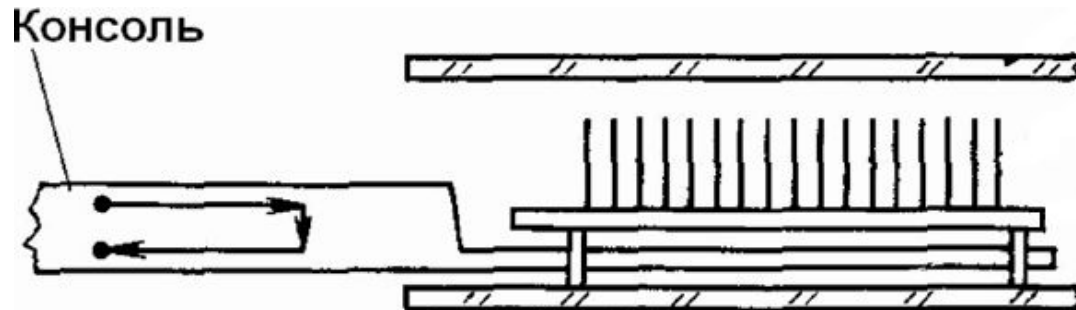
- Диффузия проводится в кварцевой трубе, снабженной резистивным нагревателем;**
- В зоне диффузии длиной 40 – 60 см поддерживается температура до 1250 °С с точностью $\pm 0,25 - 0,5$ °С;**
- При температурах более 1200 °С в**

Загрузка - выгрузка пластин

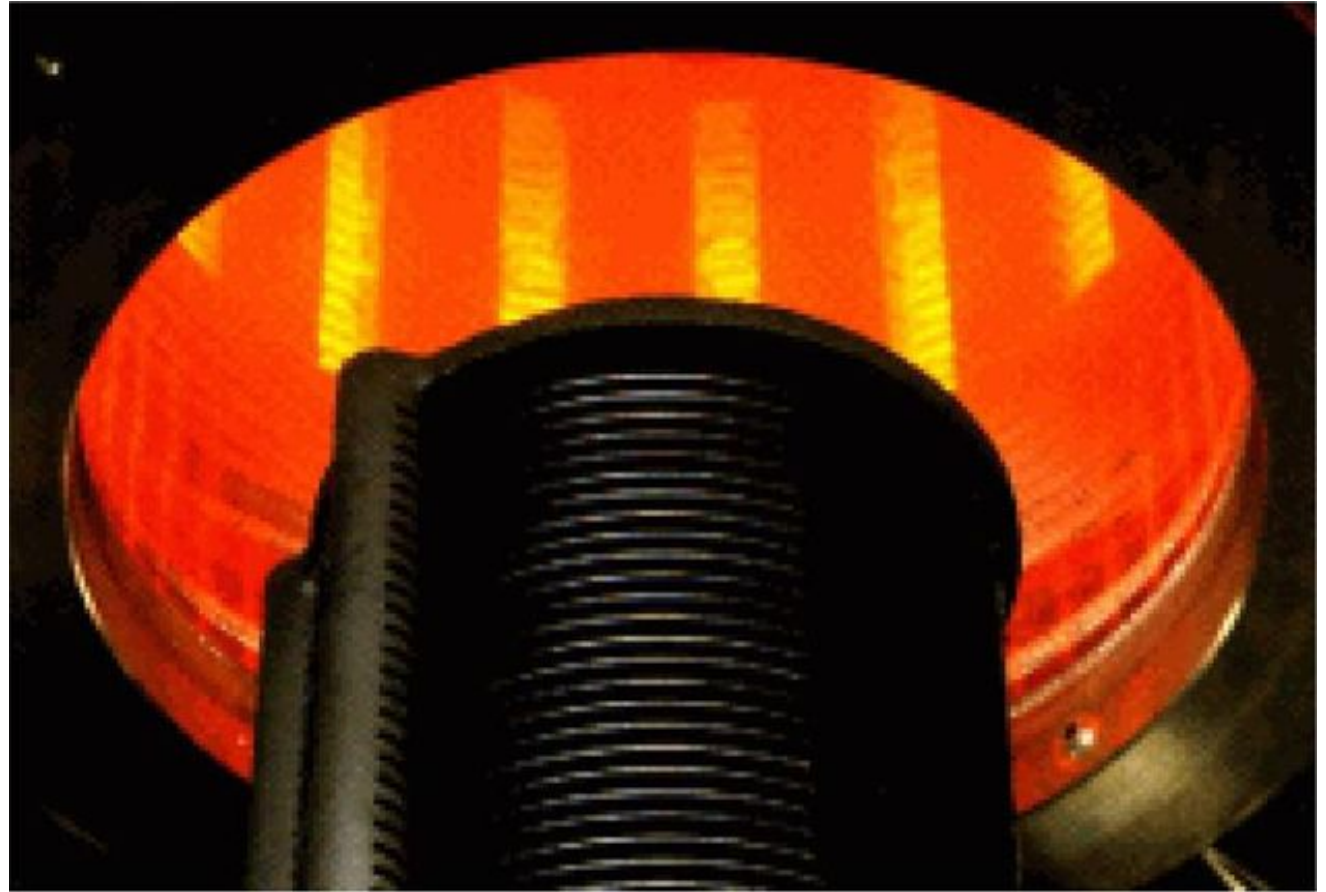
Для групповой загрузки пластин применяют кассеты из кварца кремния.



Для загрузки стержень с крючком используют загрузчик.



Загрузка – выгрузка в вертикальном реакторе



Подача диффузанта

Для насыщения парами диффузанта транспортирующий газ (N_2 , Ar) пропускается над жидкостью либо барботируется через нее.

Питатель источника диффузанта, как правило помещают в термостат. Расход транспортного газа составляет 0,5 – 1,5 л/ч.

При постоянном расходе транспортирующего газа концентрация диффузанта в

Технологические процесс загонки примеси

Перед загонкой примеси стенки трубы и пустые кассеты насыщают примесью при температуре диффузии (для исключения обеднения рабочей смеси в рабочем процессе).

Операционный цикл:

- 1. Продувка реактора азотом с расходом до 150 л/ч;**
- 2. Вывод реактора на заданную температуру (2 – 3 ч);**
- 3. Загрузка кассеты с пластинами и прогрев ее в течение 10 мин с подачей азота;**

Температурно-временная диаграмма процесса диффузии ТПИ

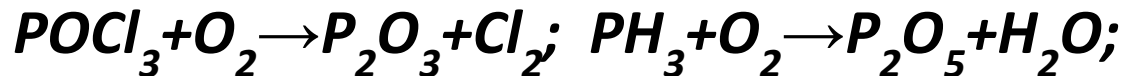


Влияние окисляющей среды на процесс диффузии

Растущая в процессе диффузии плёнка SiO_2 предохраняет поверхность кремния от эрозии и нежелательных химических реакций, что повышает воспроизводимость параметров диффузионных областей.

Стадии окислительного процесса:

- 1. Взаимодействие диффузанта с кислородом в газовой фазе с выделением ангидрида легирующего элемента:**

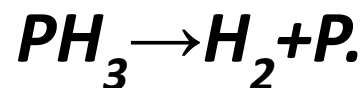


- 2. Диффузия ангидрида через растущий окисел к границе раздела Si-SiO_2 ;**

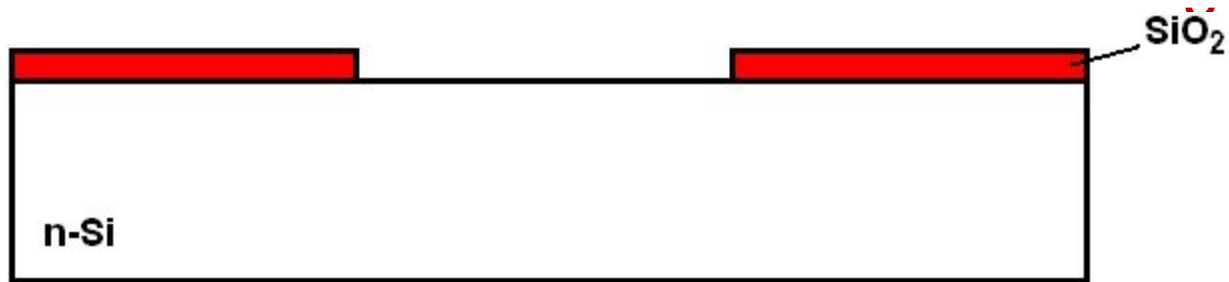
- 3. Взаимодействие молекул ангидрида с кремнием и выделение атомарной примеси:**

Легирование без добавления кислорода

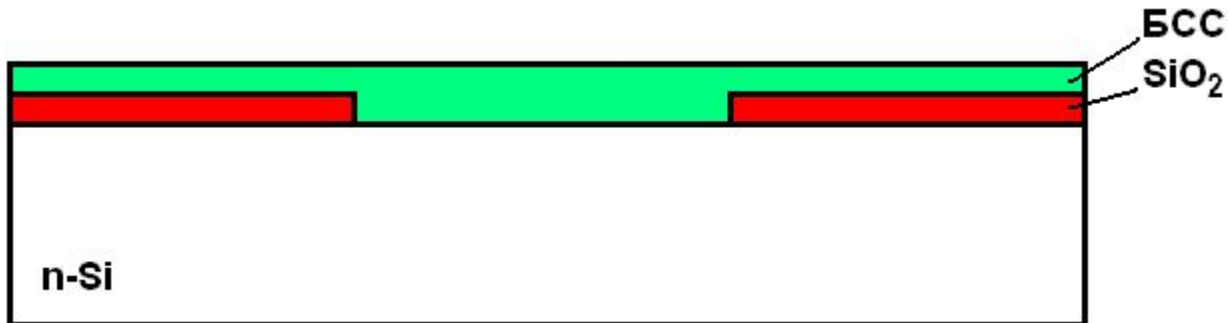
Коэффициент диффузии ангидрида в окисле крайне мал. Поэтому при достижении плёнкой SiO_2 толщины, достаточной для защиты кремния, подачу кислорода прекращают. В этом случае выделение атомарного фосфора или бора из диффузанта будет происходить за счёт термической диссоциации :



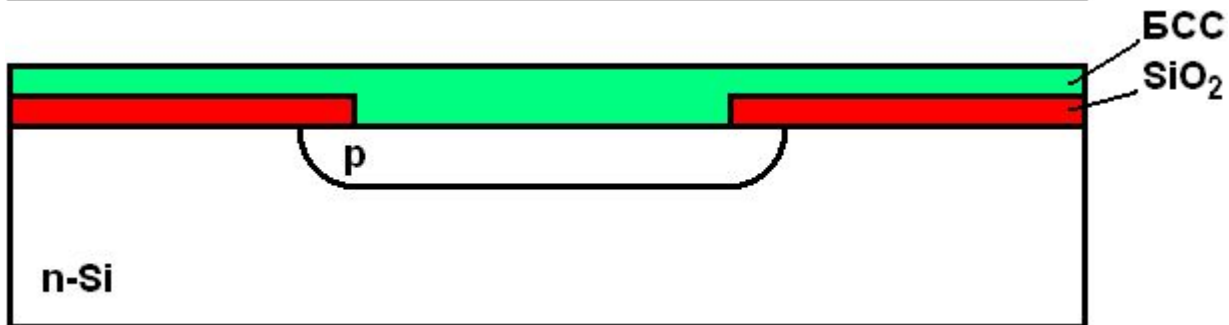
Диффузия из примесных



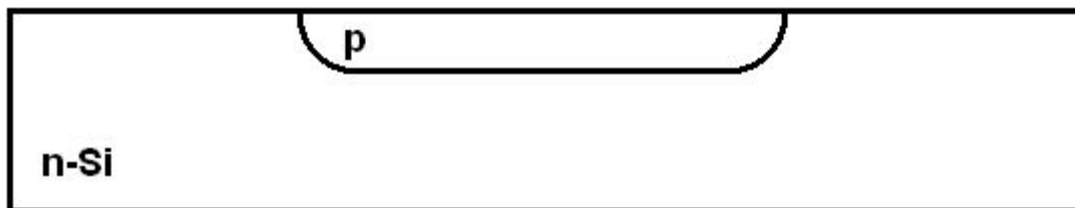
**Подложка
с маской SiO_2**



**Нанесение при-
месного покры-
тия (БСС)**



**Диффузия из
примесного
покрытия**



**Удаление
примесного
покрытия**

Особенности диффузии из примесных покрытий

**Концентрация примеси в кремнии
зависит от:**

- концентрации примеси в покрытии;**
- толщины покрытия;**

**Методы нанесения примесного
покрытия:**

- Из растворных композиций;**
- Химическим осаждением из газовой фазы;**
- Распылением в вакууме.**

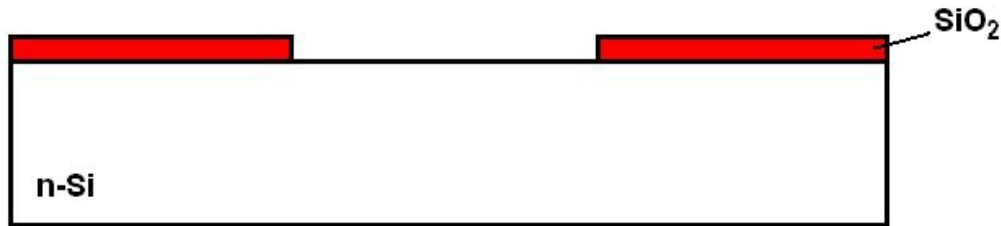
Достоинства диффузии из поверхностных источников

- Пределы поверхностной концентрации в пределах от 10^{16} до 10^{20} см⁻³;**
- Высокая воспроизводимость параметров диффузионных слоев в т.ч. на пластинах больших диаметров;**
- Возможность одновременного внедрения примесей различного типа.**

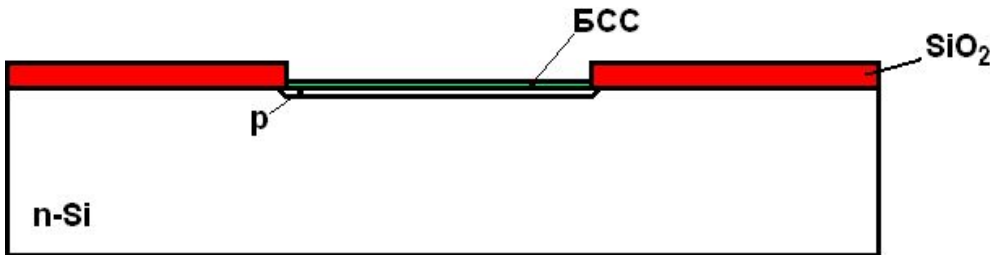
Технология разгонки примеси

- 1. Загрузка кассеты с пластинами в реактор, нагре-
тый до температуры 850 °С, и прогрев ее в
течение
10 мин в среде азота;**
- 2. Подъём температуры в реакторе до
требуемой
температуры диффузии (1050 – 1200 °С) в среде
 N_2 ;**
- 3. Выдержка при постоянной температуре в
тече-
ние контролируемого времени в среде азота
(про-
цесс разгонки);**
- 4. Снижение температуры в реакторе до 1000°
С**

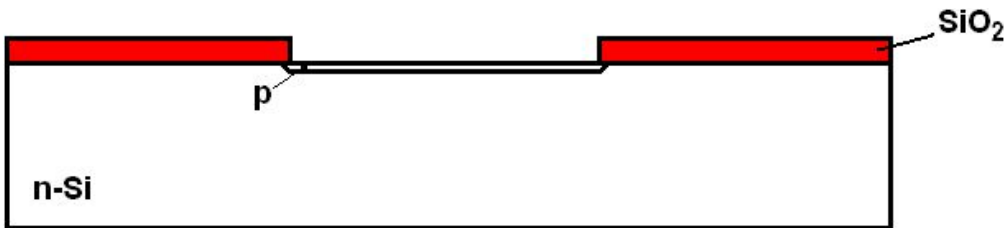
Эволюция структуры



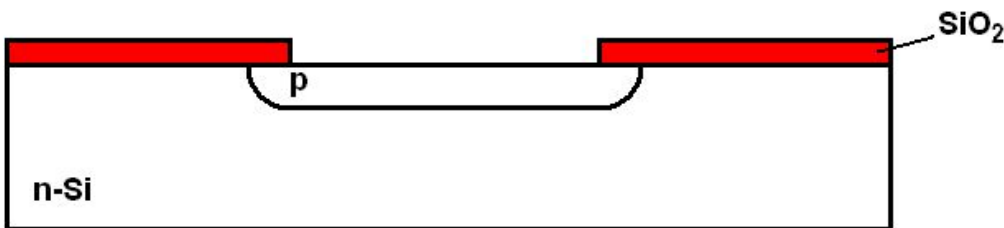
Структура после фотолитографии



Загонка бора

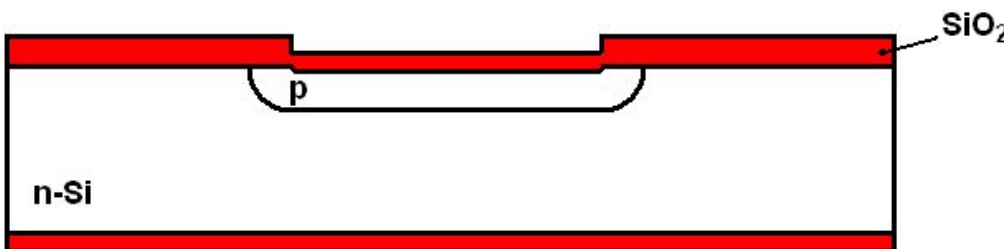


Снятие БСС



Разгонка бора:

I стадия: Диффузия бора



Особенности многостадийной диффузии

- Диффузия примеси продолжается на всех высокотемпературных операциях (диффузия, окисление и т.д.);
- Данный эффект учитывается введением в рас-пределение Гаусса вместо множителя Dt сум-мы:

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi \sum_{i=1}^n D_i t_i}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 \sum_{i=1}^n D_i t_i} \right)$$

i – порядковый номер операции, t_i – время ее выполнения, n – число операций, связанных с нагревом пластины.