

ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ

Практическое занятие №7
по курсу ФХОМиНЭ

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.**

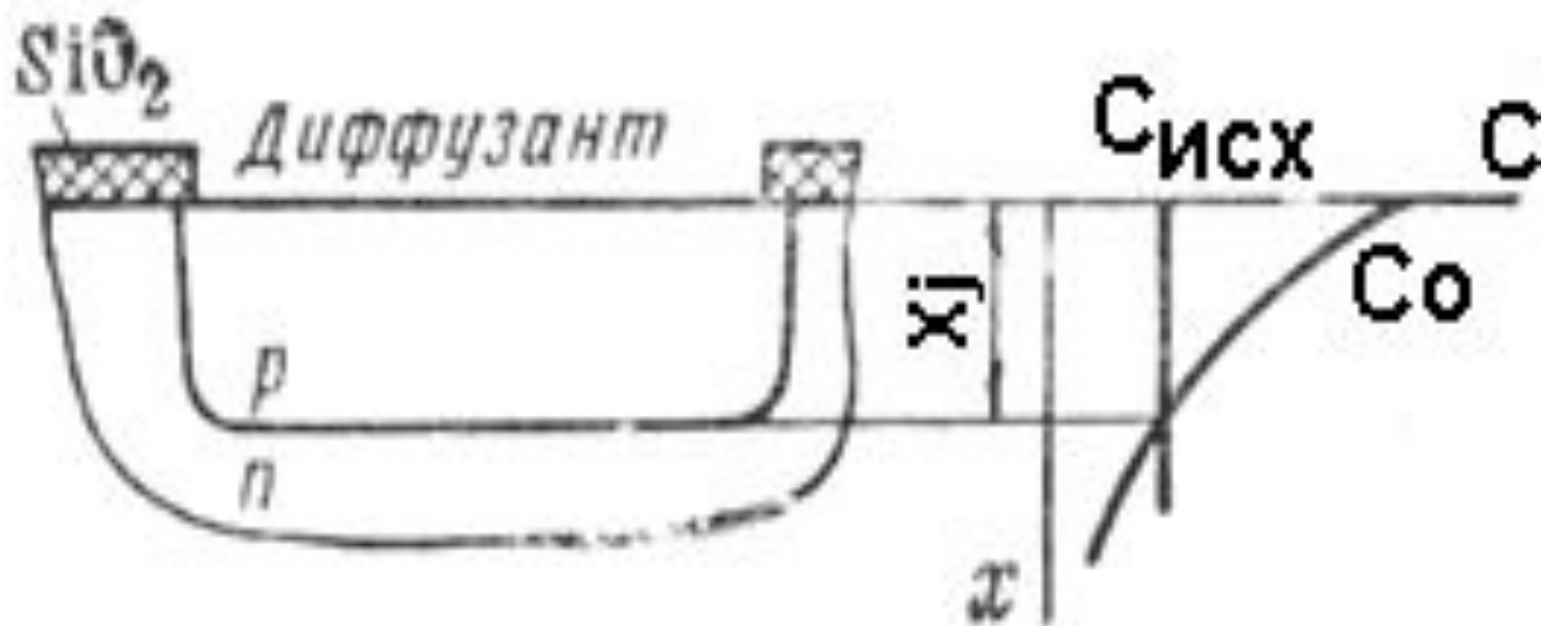
Количество вводимой примеси должно:

- Компенсировать влияние примеси в исходном материале;**
- Создавать избыток примеси для обеспечения проводимости противоположного типа.**

Значение проводимости диффузионной области определяется концентрацией избыточной (нескомпенсированной примеси).

Образование p-n-перехода

Концентрация введённой примеси монотонно убывает в направлении от поверхности, через которую происходит диффузия, вглубь кристалла. Переход образуется на глубине X_j , где концентрация введённой примеси оказывается равной концентрации исходной примеси $C_{исх}$.



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 областей больше размеров окна по всему периметру.**
- 3. Смещение p-n-перехода за счёт боковой диффузии принимают равным глубине диффузионной области, что учитывают при проектировании шаблонов.**

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 распределение собственных дефектов);
- **Химическая диффузия** – диффузия в условиях, когда градиенты химических потенциалов вызывают появление результирующих химических потоков

Диффузия в технологии ИИЭ

Для формирования р-п-переходов используется химическая диффузия примесных (растворенных) атомов, которые вводятся в кристаллическую решетку для изменения её электрофизических свойств.

Модель диффузии

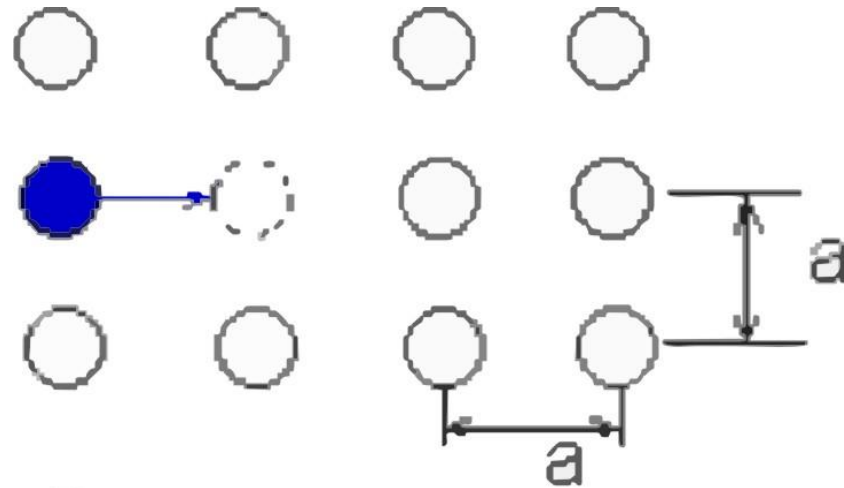
При повышенной температуре атомы в узлах решётки колеблются вблизи равновесного положения. Перемещение примеси в решётке происходит посредством последовательных скачков, осуществляемых в трёх направлениях.

Основные механизмы диффузии:

- Вакансионный;**
- Межузельный;**
- Эстафетный;**
- Краудионный;**
- Диссоциативный.**

Диффузия по вакансиям

Механизм диффузии, при котором мигрирующий атом (примесный или собственный) перемещается на место вакансии, а на его месте в узле кристаллической решетки образуется новая вакансия.



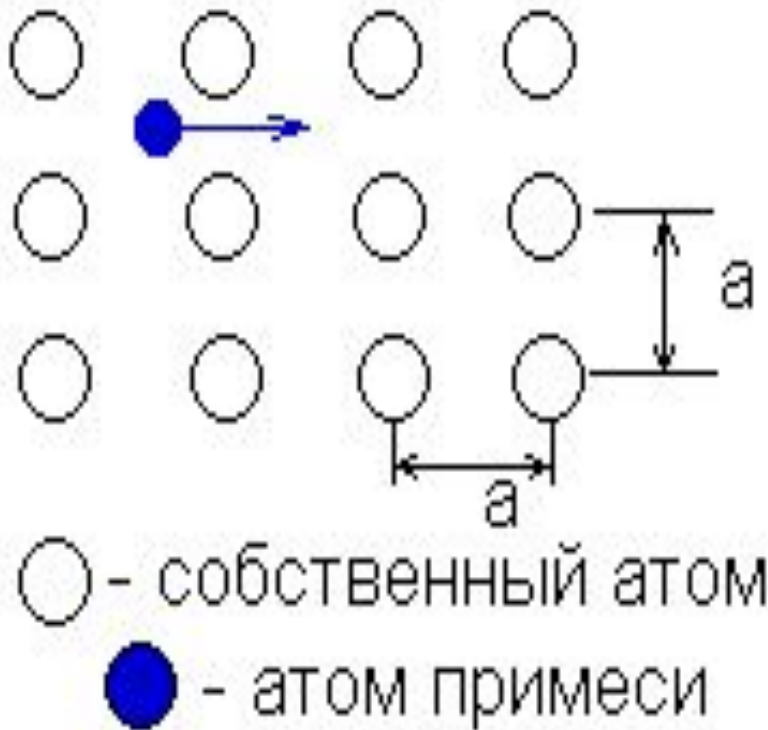
○ - собственный атом

● - атом примеси

○ - вакансия

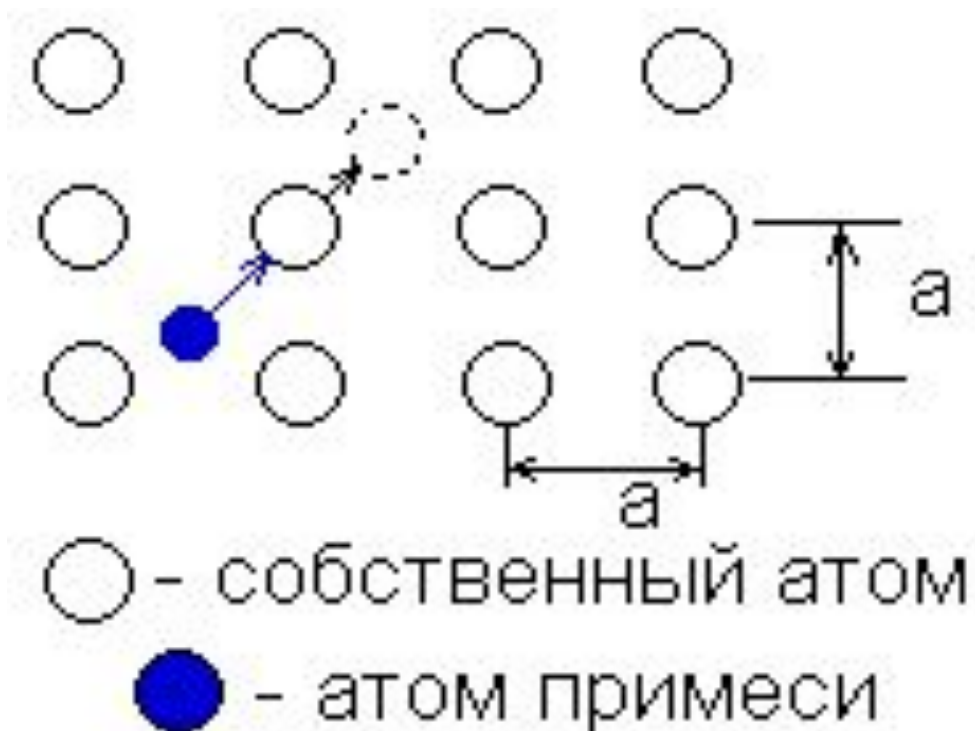
Диффузия по междоузлиям

Данный механизм сопровождается переходом мигрирующего атома (как правило примесного) из одного междоузлия в другое без его локализации в узлах кристаллической решетки.



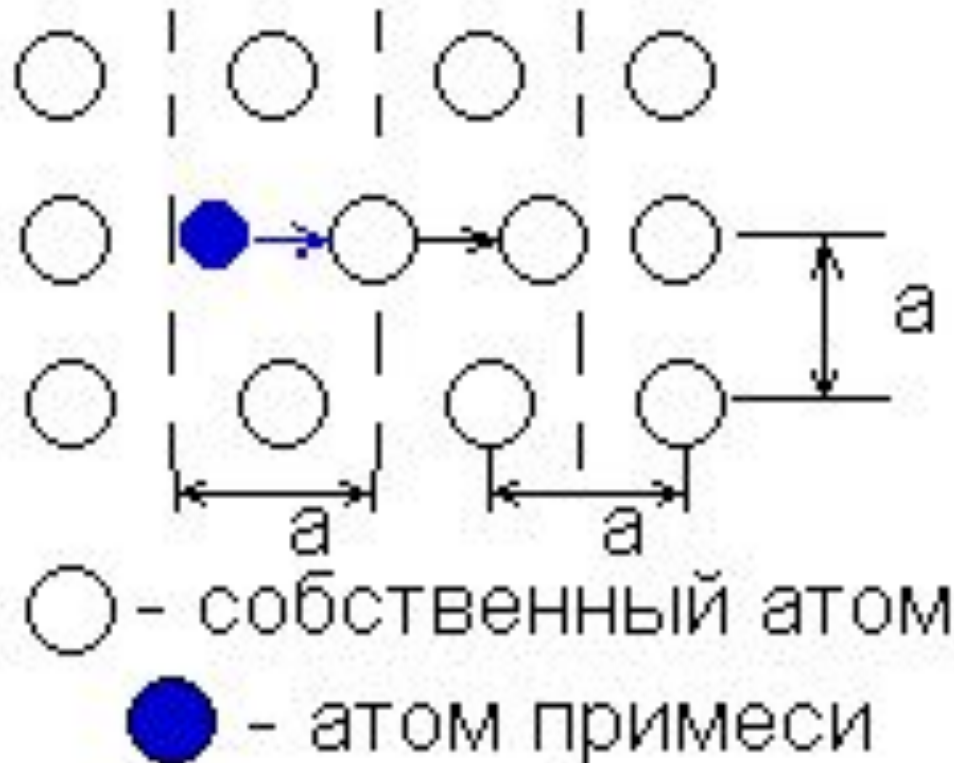
Эстафетный механизм

В отличие от междоузельного механизма диффузии, примесные атомы внедряются в узлы кристаллической решетки, вытесняя при этом собственные атомы в междоузельное пространство.



ККраудионный 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 промежуточное положение в решетке.



Диссоциативный механизм диффузии

Данный механизм связан с распадом комплексов молекул и диффузией составляющих их компонентов (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 полупроводника и диффундирующей примеси.

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:

$$C(0, t) = N_0; \quad C(x \gg 0, t) = 0.$$

Решение 2 закона Фика:

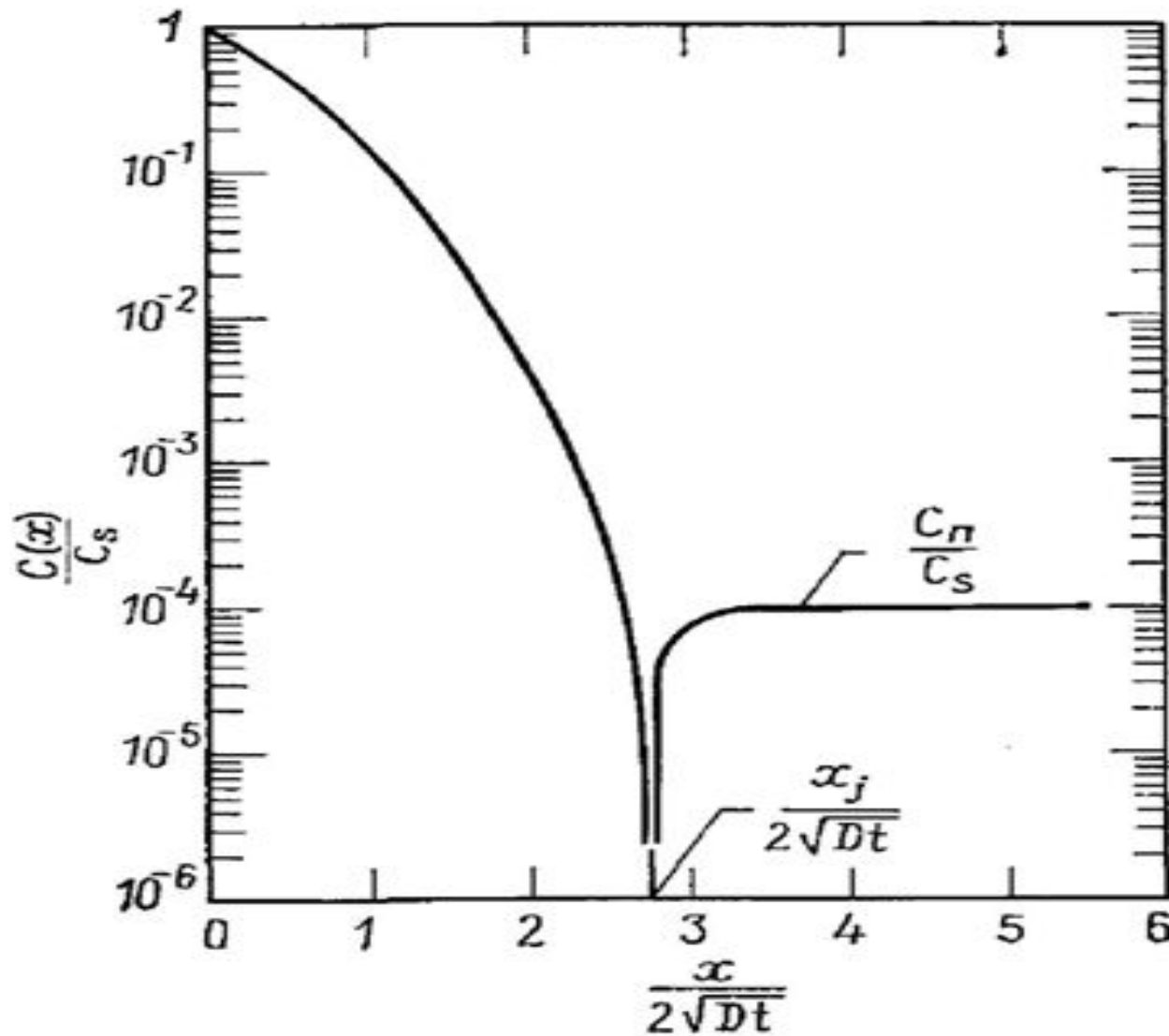
$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

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

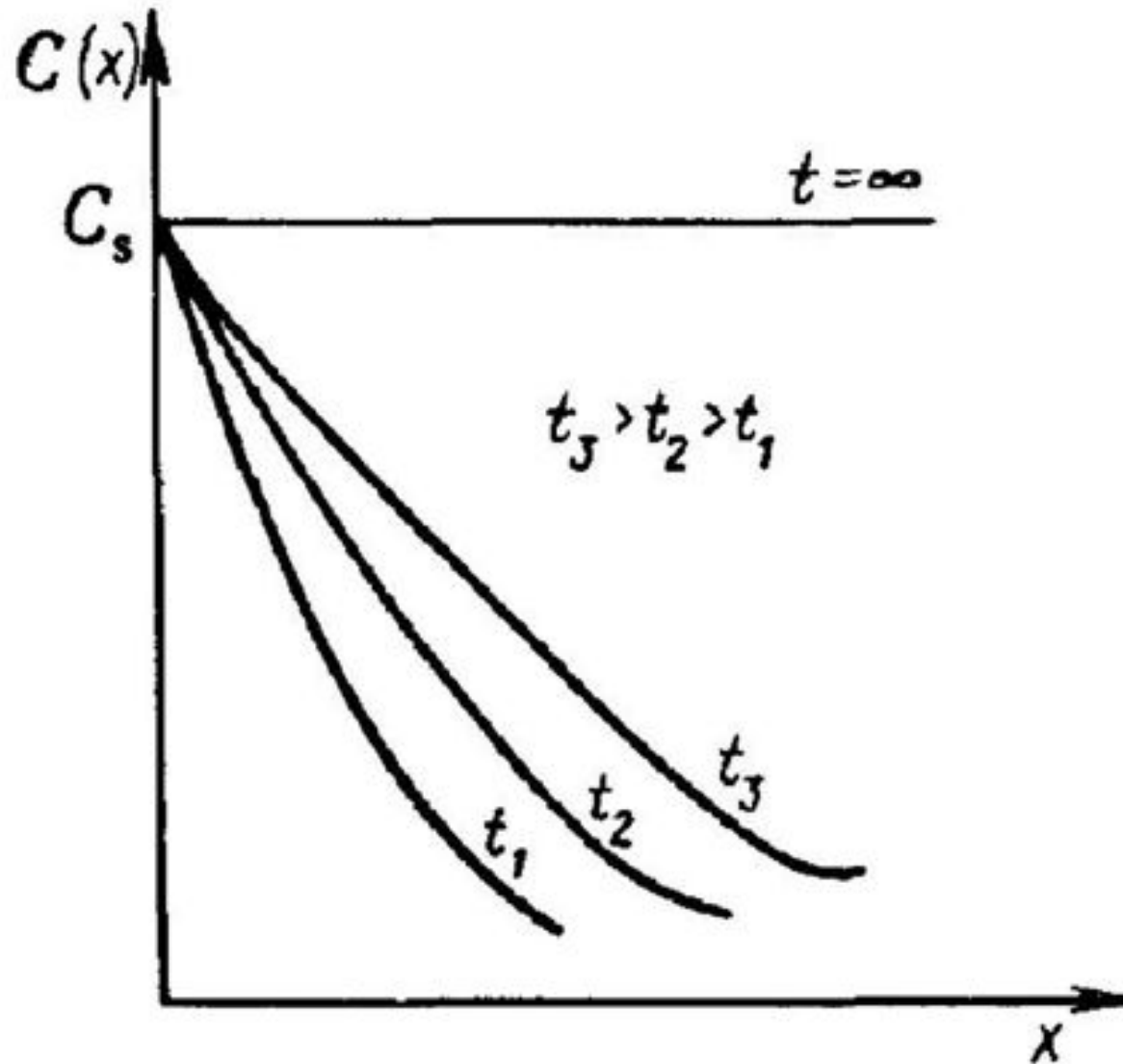
Количество введенной примеси:

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

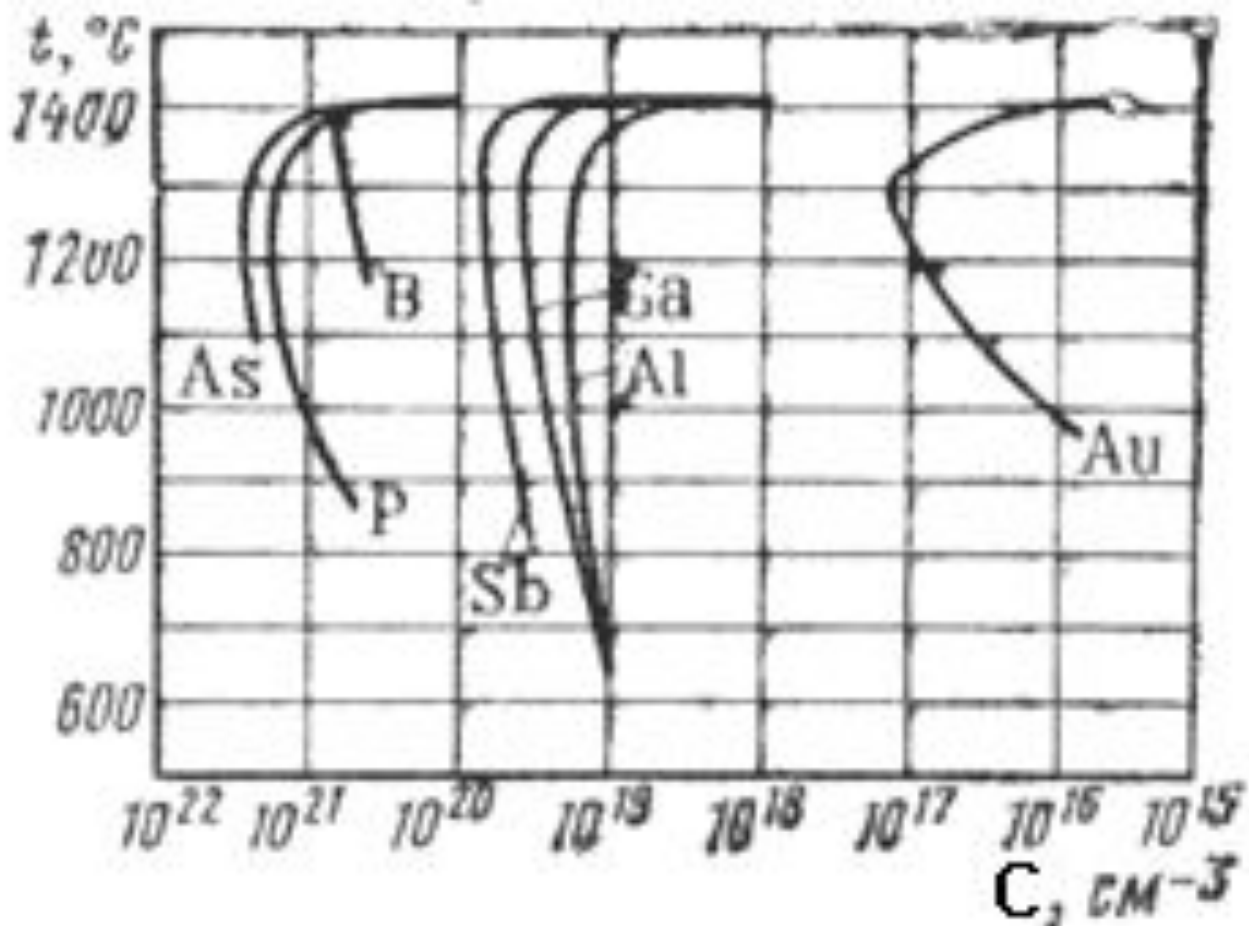
Нормированное распределение дополнительной функции ошибок



Распределение примеси при диффузии из бесконечного



Зависимость предельной растворимости некоторых элементов в кремнии в твердой фазе от температуры



Диффузия из ограниченного источника

Начальные условия:

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

Граничные условия:

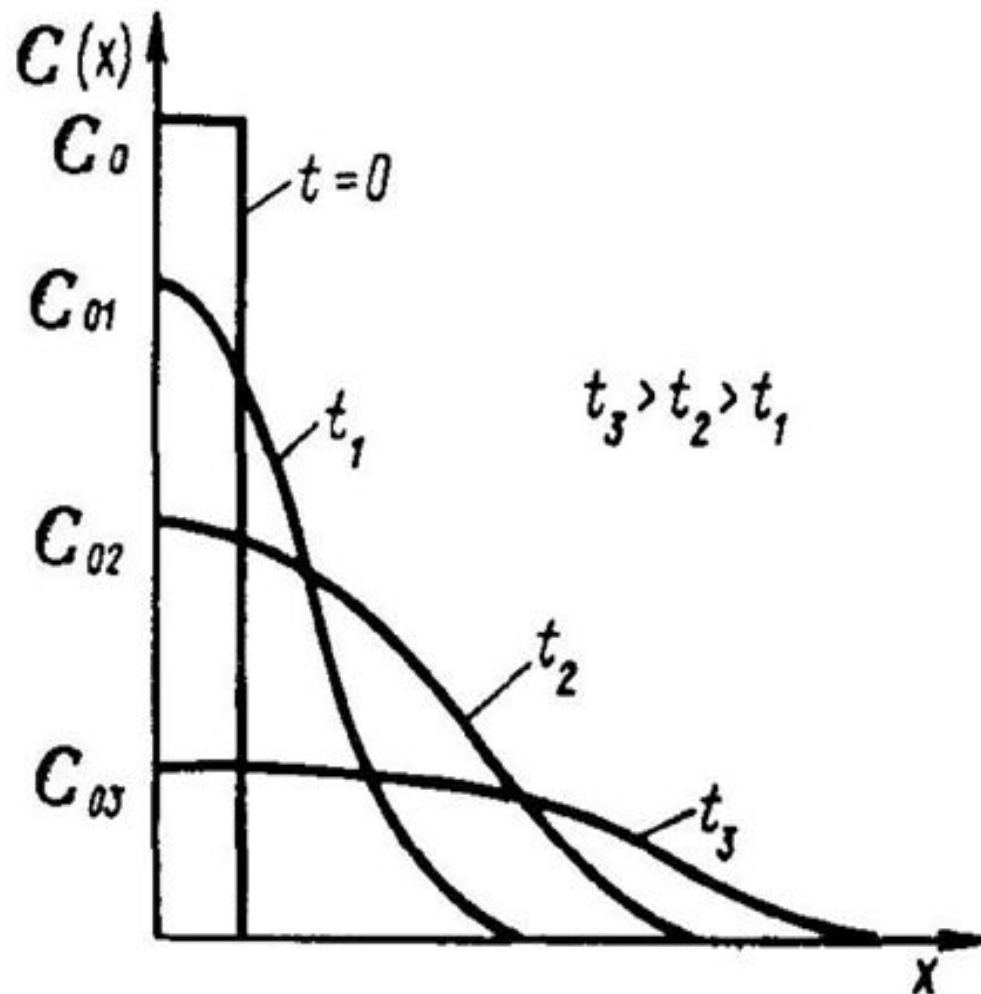
$$\int_0^x C(x, t) dx \Big|_{t=0} = S,$$

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 источника



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;
- **Мышьяк** – высокотоксичен.

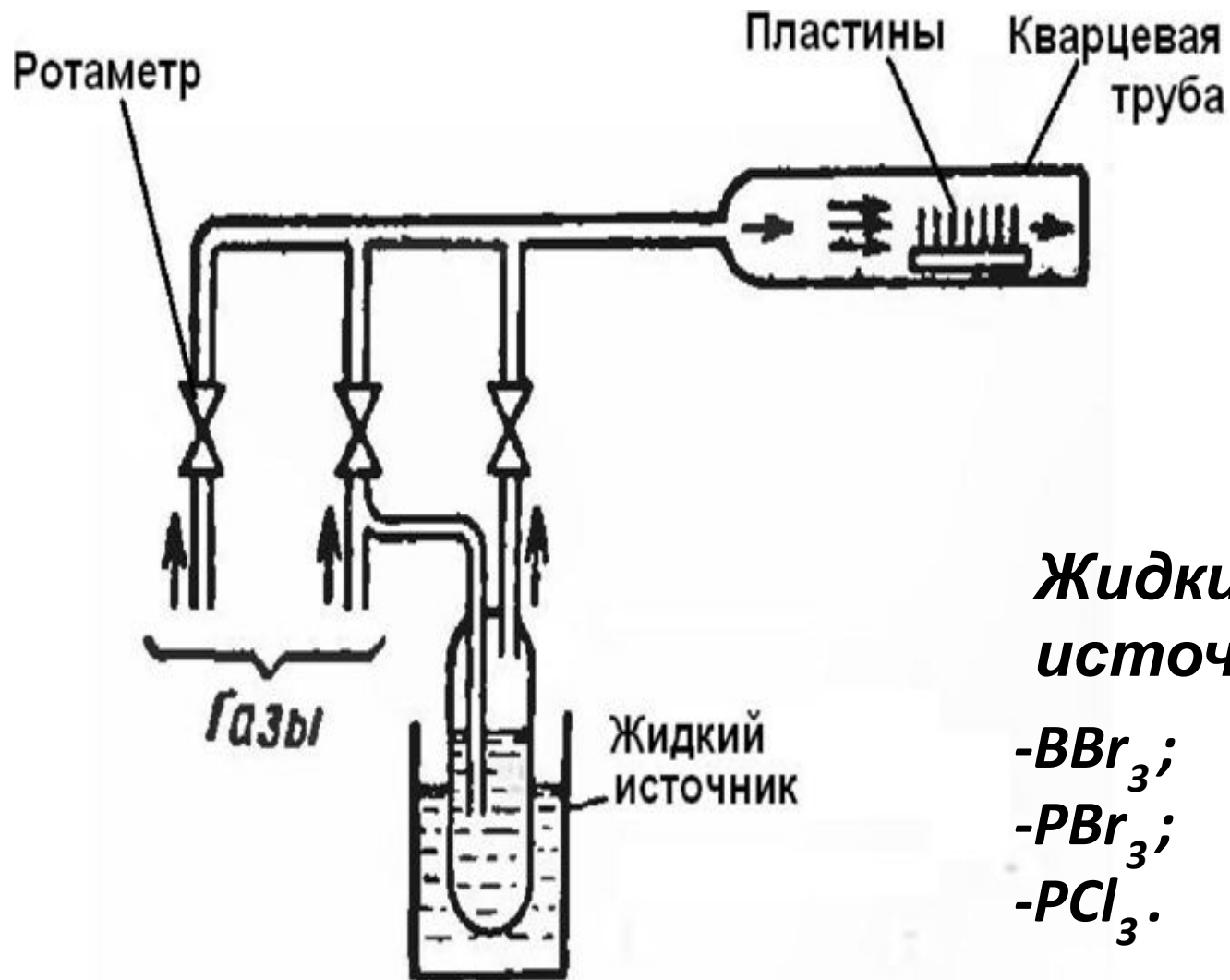
Способы диффузионного легирования

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.**
- 2. Нанесение диффузанта на пластины кремния до диффузии (**примесные покрытия**).**

Диффузия из жидкого источника



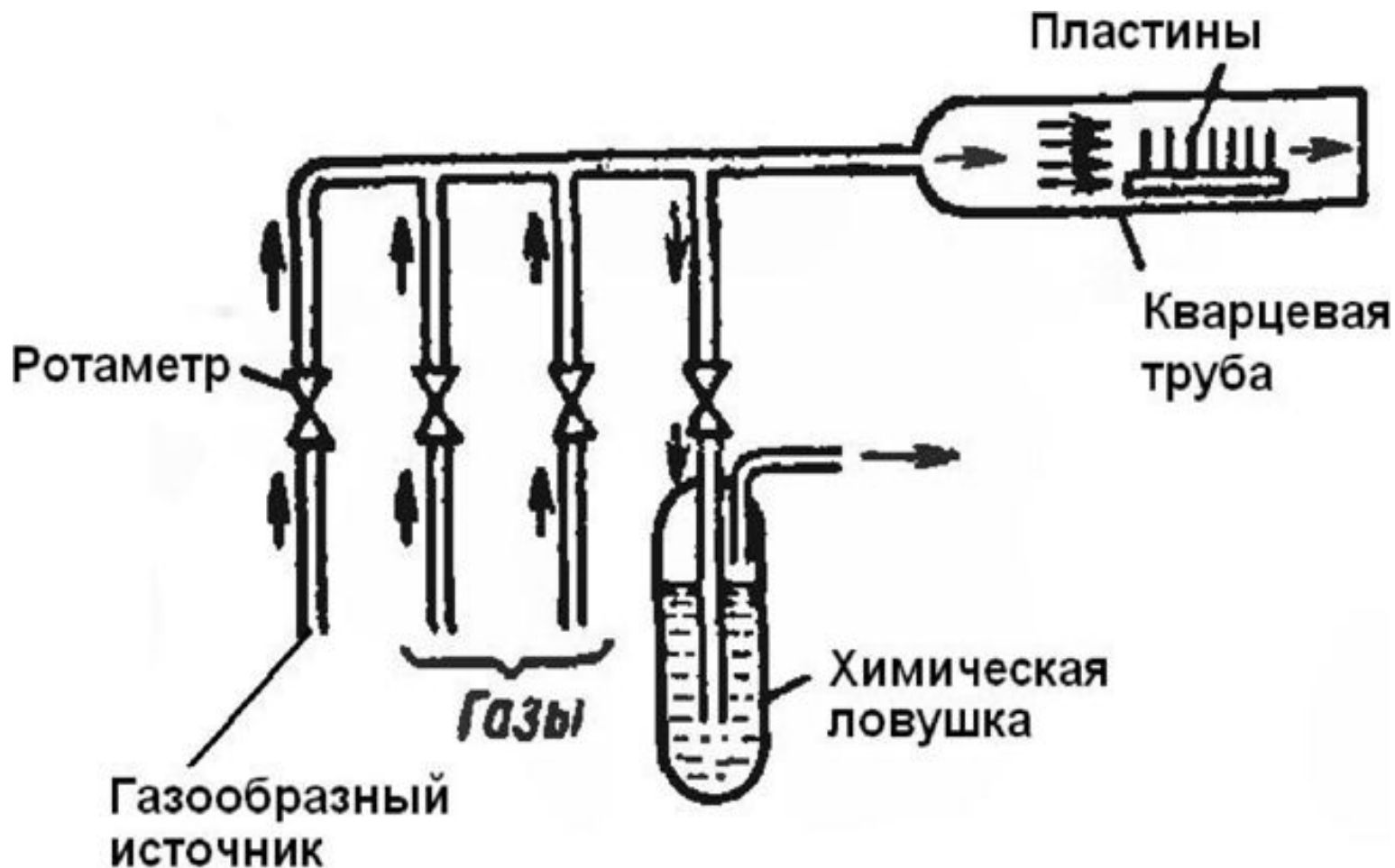
**Жидкие
источники:**

- BBr_3 ;

- PBr_3 ;

- PCl_3 .

Диффузия из газообразного источника
Источником примеси является баллон со сжатым газом (B_2H_6 , PH_3).



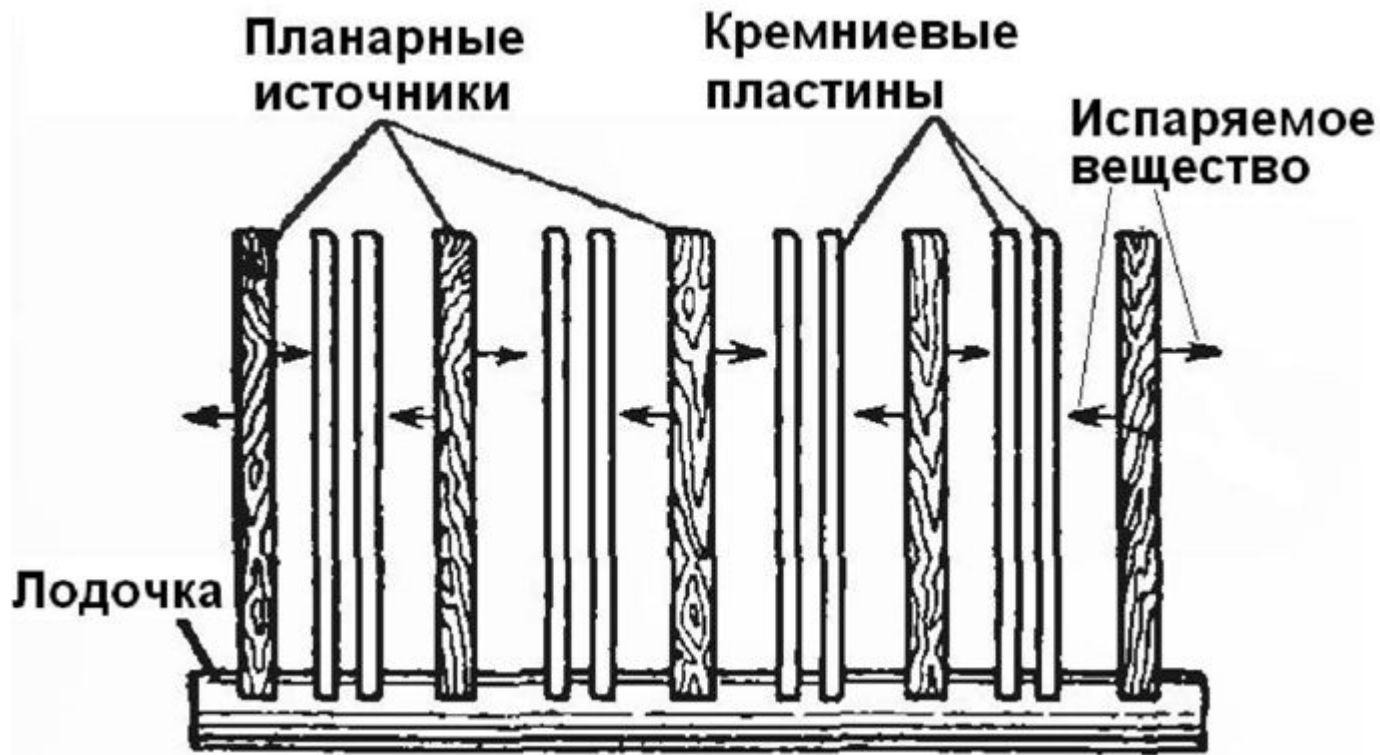
Особенности диффузии из газообразных источников

- **Метод характеризуется высокой технологичностью, воспроизводимостью и легкостью управления концентрацией примеси;**
 - **Недостатком метода является высокая токсичность гидридов, что требует тщательной герметизации элементов установки, сбора продуктов реакции на выходе, контроля производственной атмосферы.**
- ПДК (мг/м³) диборана (B_2H_6) – 0,5, фосфина (PH_3) – 0,1, арсина (AsH_3) – 0,3, стибина (SbH_3) – 0,05.**

Диффузия из твёрдого источника

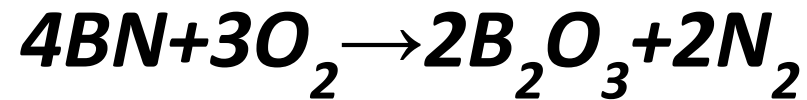
Твёрдый планарный источник (ТПИ) – пластина, содержащая твёрдый диффузант (B_2O_3 или P_2O_5) и инертную тугоплавкую основу.

ТПИ располагают непосредственно в зоне диффузии между кремниевыми пластинами.



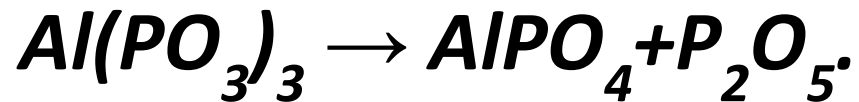
Акцепторные ТПИ

Представляют собой кремниевую пластину с нанесенным слоем B_2O_3 либо пластину нитрида бора, обработанную в сухом кислороде при температуре $1200^\circ C$:

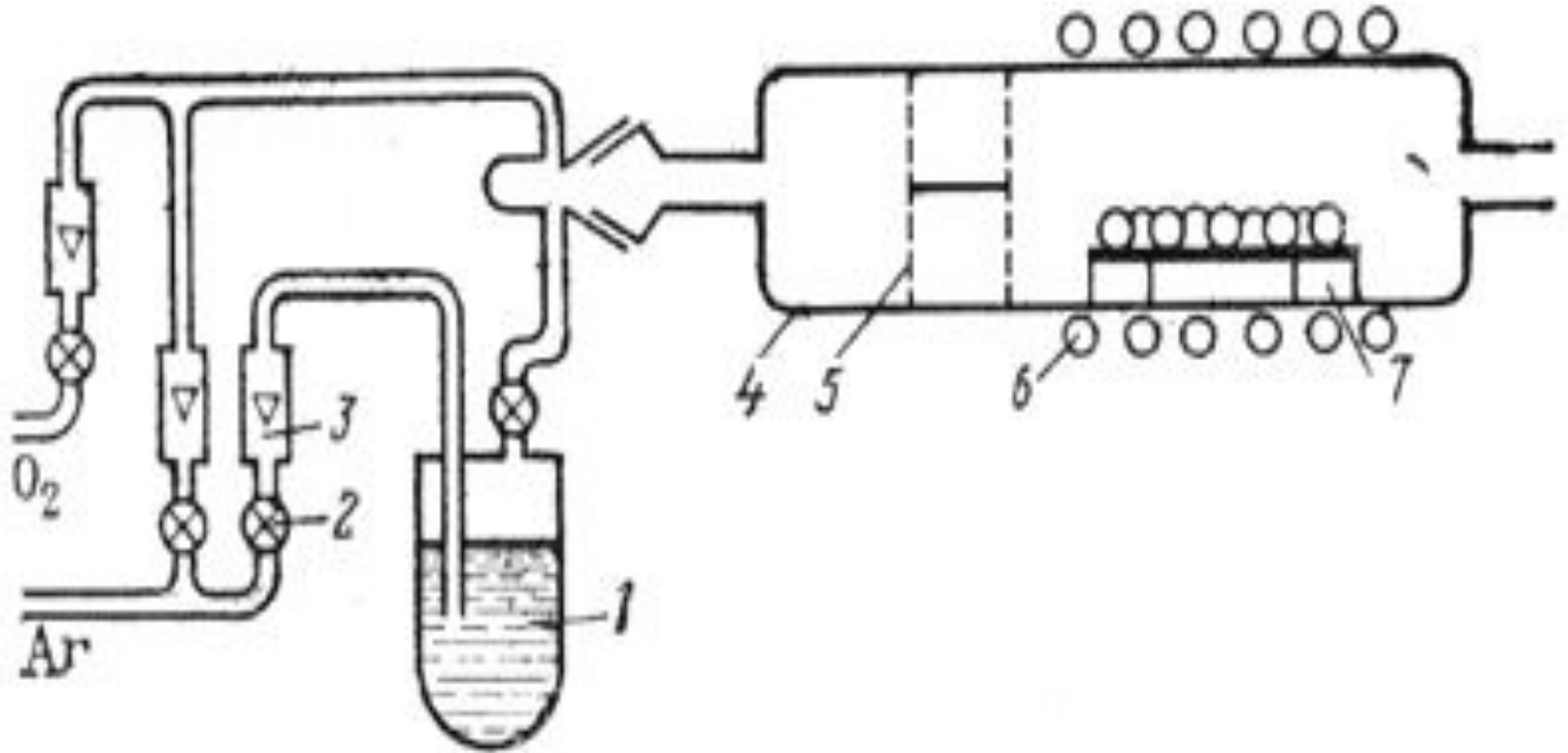


Донорные ТПИ

Примером может служить пластина метафосфата алюминия, который в диапазоне температур 700 – 1200 °С разлагается по реакции:



Технология диффузии из внешнего источника



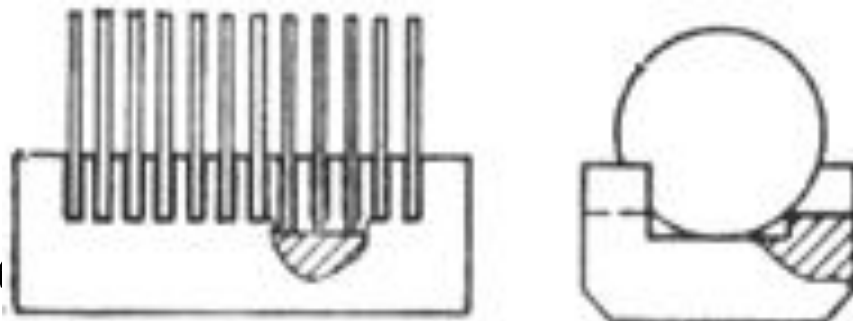
1 – источник жидкого диффузанта, 2 – вентиль, 3 – ротаметр, 4 – кварцевая труба, 5 – газосмеситель, 6 – нагреватель, 7 – кварцевая кассета с пластинами.

Особенности устройства реактора

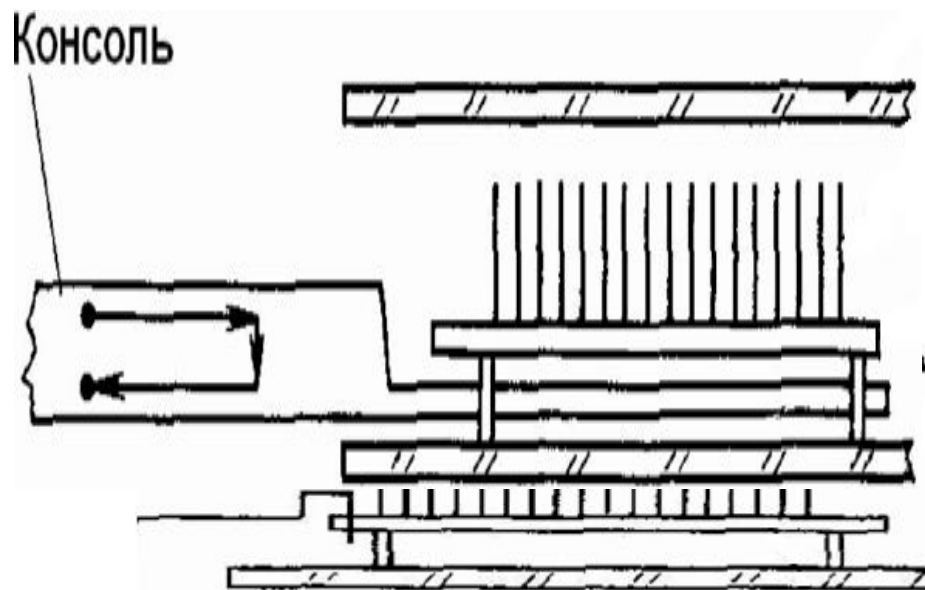
- Диффузия проводится в кварцевой трубе, снабженной резистивным нагревателем;
- В зоне диффузии длиной 40 – 60 см поддерживается температура до 1250 °С с точностью $\pm 0,25 - 0,5$ °С;
- При температурах более 1200 °С в качестве материала реактора предпочтительно использовать вместо кварца карбид кремния (SiC).

Загрузка - выгрузка пластин

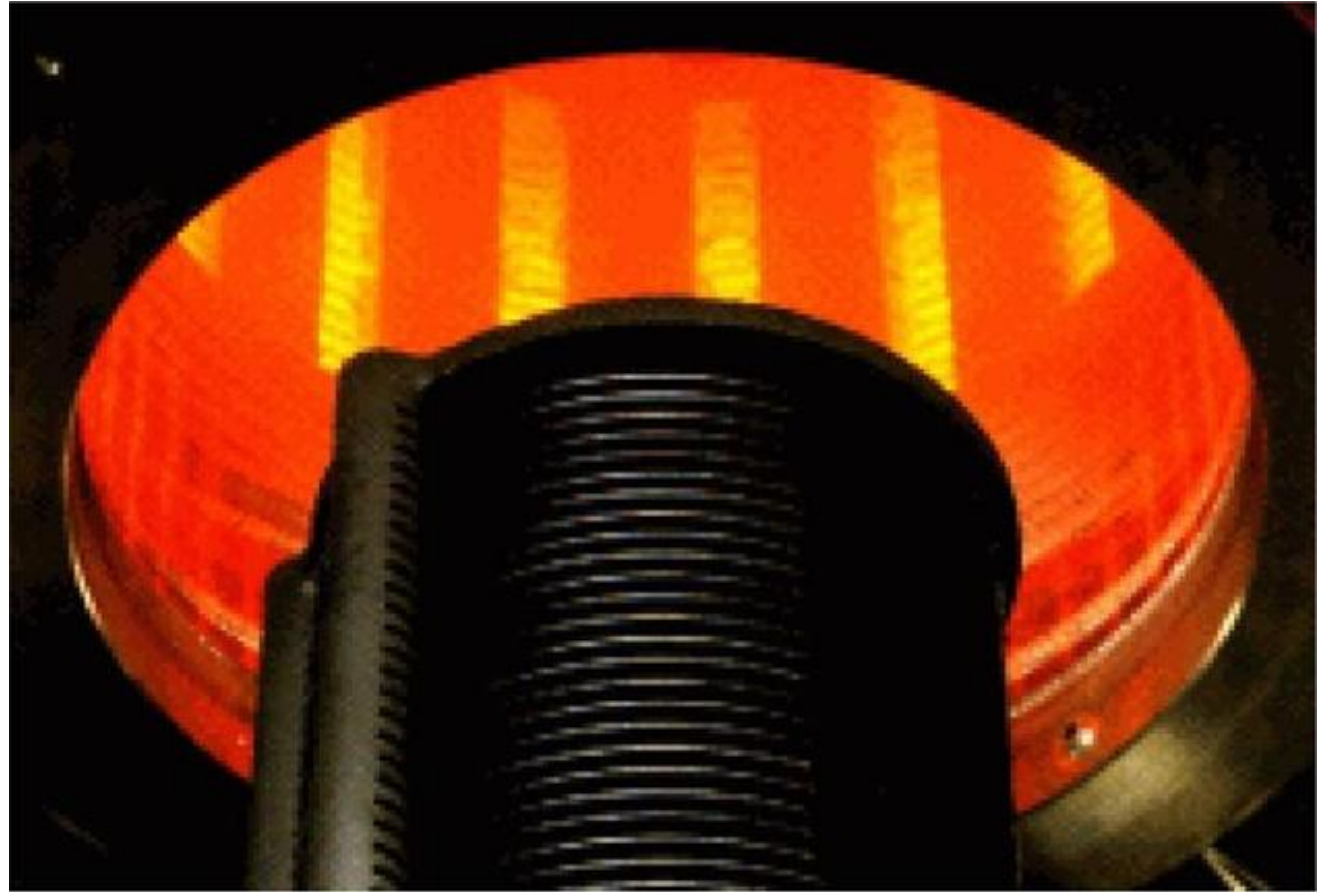
Для групповой загрузки пластин применяют кассеты из кварцевого стекла или карбида кремния.



Для загрузки используют стержень с крючком либо консольный 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 нем регулируется температурой источника.

При необходимости окисления кремния кислород подают в смеси с транспортным газом.

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;**
- 4. Подача азота с парогазовой смесью (диффузант, кислород);**
- 5. Выдержка при постоянной температуре в течение контролируемого времени (процесс диффузии);**
- 6. Отключение подачи ПГС и извлечение кассеты с пластинами.**

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:**

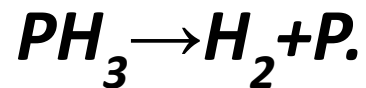


- 4. Диффузия атомов легирующего элемента в кристаллической решетке кремния.**

Окисление происходит за счёт диффузии молекул кислорода через окисел и последующего взаимодействия с кремнием ($\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$).

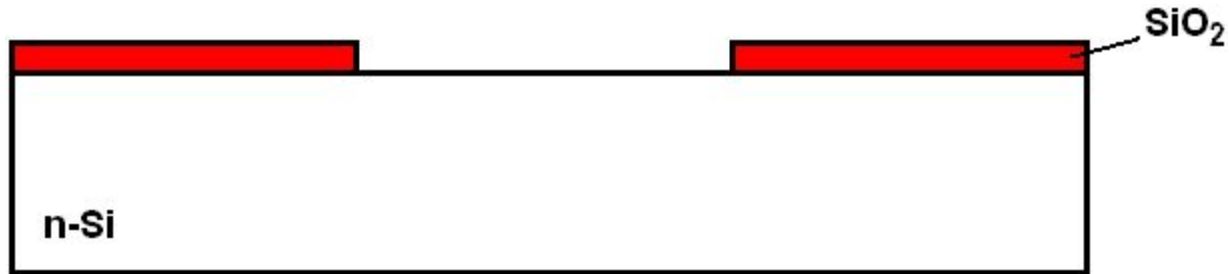
Легирование без добавления кислорода

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 :

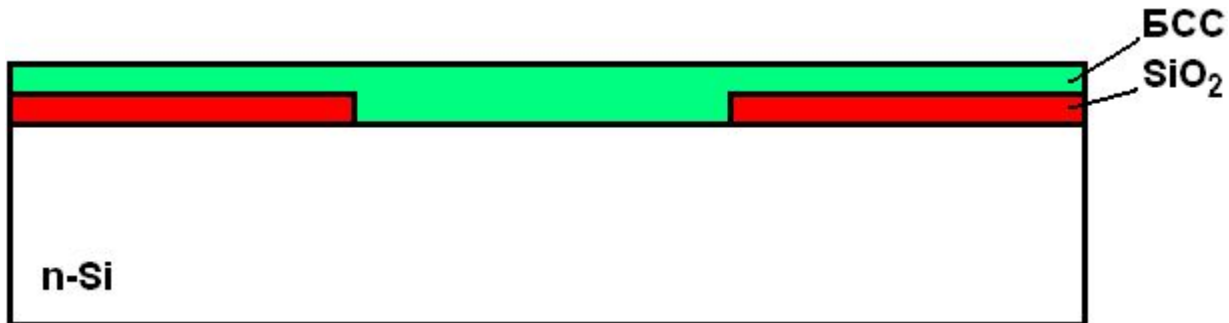


Образующийся в процессе загонки окисел кремния с примесью P_2O_5 или B_2O_3 представляет собой ФСС или БСС. При разгонке примеси может служить внешним (неучтенным) источником примеси и подлежит стравливанию после процесса диффузии.

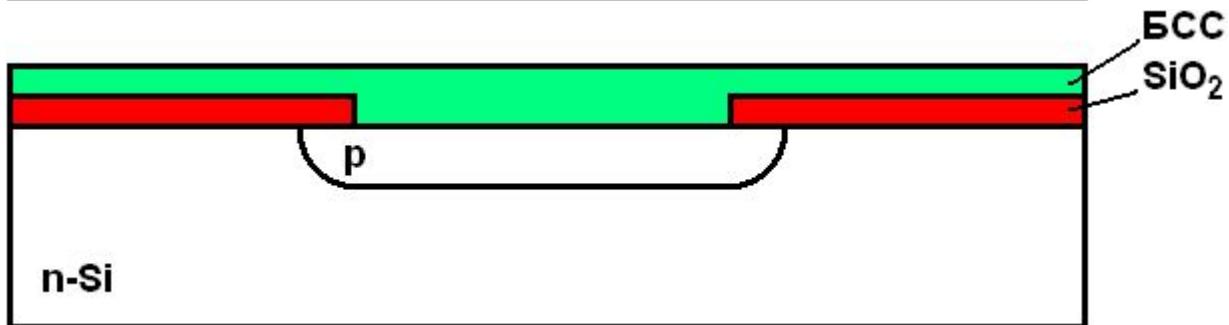
Диффузия из примесных покрытий



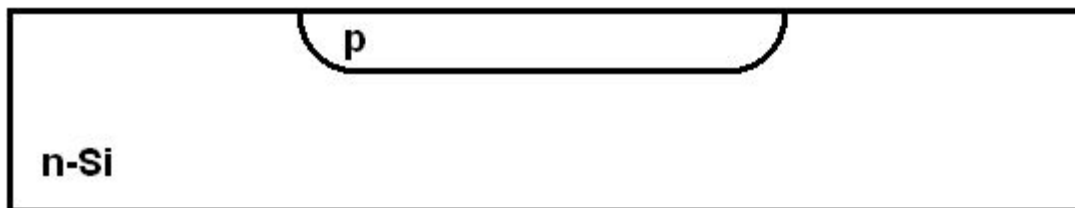
**Подложка
с маской SiO₂**



**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.**

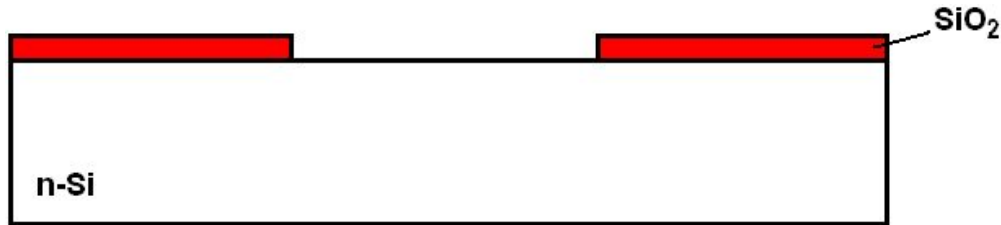
Достоинства диффузии из поверхностных источников

- 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.**

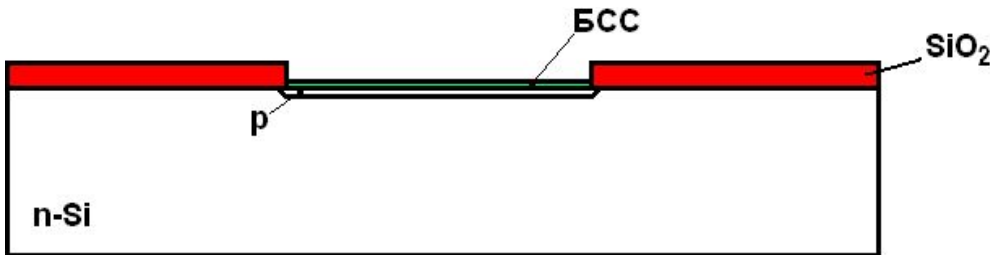
Технология разгонки примеси

- 1. Загрузка кассеты с пластинами в реактор, нагретый 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 течение контролируемого времени в среде азота (процесс разгонки);**
- 4. Снижение температуры в реакторе до 1000°С**
- 5. Пирогенное окисление пластин (кислород увлажняется сжиганием в нем водорода);**
- 6. Снижение температуры в реакторе до первоначального уровня;**
- 7. Выгрузка пластин из реактора.**

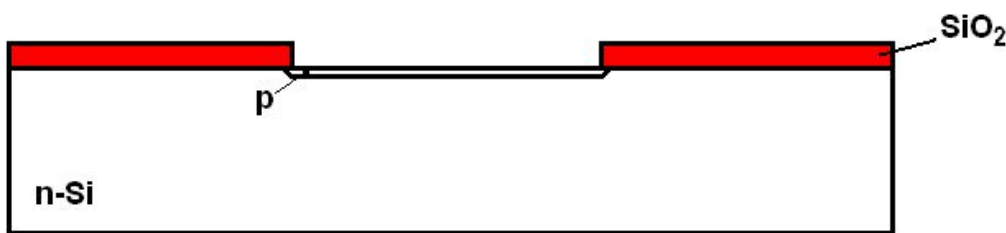
Эволюция структуры



Структура после фотолитографии

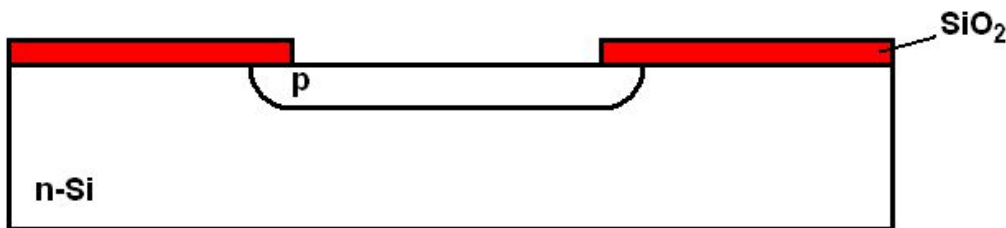


Загонка бора

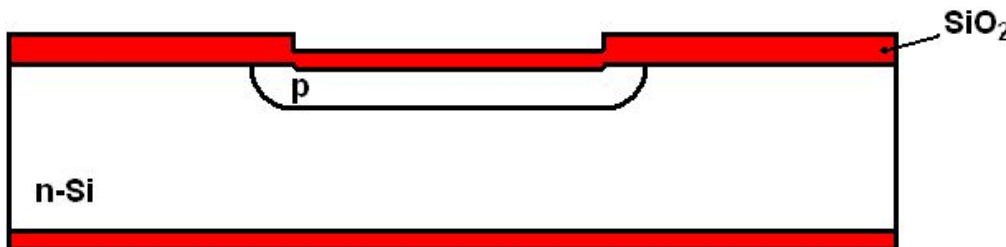


Снятие БСС

Разгонка бора:



I стадия: Диффузия бора



II стадия: Окисление

Особенности многостадийной диффузии

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

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

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