

УДК 621.328

DOI <https://doi.org/10.32782/tnv-tech.2024.1.26>

РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ БОРУ В КРЕМНІЙ З ТВЕРДОГО ДЖЕРЕЛА ДОМІШКИ У ВИРОБНИЦТВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ДІОДІВ

Литвиненко В. М. – кандидат технічних наук,
доцент кафедри гідротехнічного будівництва, водної та електричної інженерії
Херсонського державного аграрно-економічного університету
ORCID ID: 0000-0002-9425-5551

Процес дифузії бору в кремній являється найважливішим процесом при формуванні кремнієвих p^+ - n структур, який визначає якість електричних параметрів отриманих діодів. Для одержання p - n переходу в кремнієвій структурі використовуються домішки – елементи III і V груп періодичної системи Менделєєва. У результаті утворюються тверді розчини заміщення, що обумовлює високу розчинність елементів III і V груп у напівпровіднику. У кремнії гранична розчинність бору складає 10^{21} см⁻³, галію – 10^{20} , миш'яку – 10^{20} , фосфору – 10^{22} см⁻³. Переважним механізмом дифузії цих домішок є дифузія по вакансіях. Якщо простежити шлях розвитку техніки дифузійних процесів бору в кремнії, то стає очевидним, що усі зусилля дослідників були спрямовані на відшукування найбільш оптимального методу і апаратури для здійснення дифузії з метою отримання однорідних і відтворних характеристик дифузії без погіршення поверхні кремнію, якість якої, зрештою, гарантує успішне виконання подальших технологічних операцій (наприклад, процесів фотолітографії і виготовлення омичного контакту в планарній технології).

В роботі досліджені та проаналізовані основні технологічні проблеми процесу дифузії бору в кремнії із твердого джерела домішки B_2O_3 у вакуумі. Встановлено, що головними проблемами являються: явище перенасичення об'єму кварцового реактора парами дифузанта, що зумовлює неконтрольоване утворення на поверхні пластин кремнію важкорозчинних сполук фази Si-B та ерозію поверхні кремнію після їх видалення і, як наслідок, нерівномірність параметрів дифузійних шарів по площі пластини і збільшення рівня зворотних струмів p^+ - n структур, що виготовляються. Детально розглянуто технологічні особливості оптимізованого процесу дифузії бору в кремнії, використання якого дало можливість запобігти утворенню на поверхні пластин важкорозчинних сполук бору з кремнієм та ерозії поверхні та забезпечило підвищення рівномірності значень поверхневого опору дифузійних шарів по площі пластини. Наведено експериментальні результати опробування розробленої технології дифузії бору в вакуумі для виготовлення кремнієвих діодів та показана її ефективність щодо зниження рівня зворотних струмів і підвищення виходу придатних приладів.

Ключові слова: дифузія бору, ерозія, сполуки Si-B, кварцовий реактор, боросилікатне скло.

Lityuynenko V. M. Development of the boron diffusion process in silicon from a solid impurity source in the production of semiconductor diodes

The process of boron diffusion in silicon is the most important process in the formation of silicon p^+ - n structures, which determines the quality of the electrical parameters of the resulting diodes. To obtain the p - n transition in the silicon structure, impurities are used – elements of groups III and V of Mendeleev's periodic system. As a result, solid substitution solutions are formed, which determines the high solubility of elements of groups III and V in the semiconductor. In silicon, the maximum solubility of boron is 10^{21} cm⁻³, gallium is 10^{20} , arsenic is 10^{20} , and phosphorus is 10^{22} cm⁻³. The predominant mechanism of diffusion of these impurities is diffusion through vacancies. If we trace the path of development of the technique of diffusion processes of boron in silicon, it becomes obvious that all the efforts of the researchers were aimed at finding the most optimal method and equipment for diffusion in order to obtain homogeneous and reproducible diffusion characteristics without deterioration of the silicon surface, the quality of which, in the end, guarantees successful execution of further technological operations (for example, photolithography processes and production of ohmic contact in planar technology).

The main technological problems of the process of boron diffusion in silicon from a solid source of B_2O_3 admixture in a vacuum are investigated and analyzed in the paper. It was established that the main problems are: the phenomenon of oversaturation of the volume of the quartz reactor with vapors of the diffusant, which causes the uncontrolled formation on the surface of the silicon plates of poorly soluble compounds of the Si-B phase and the erosion of the silicon surface after their removal and, as a result, the unevenness of the parameters of the diffusion layers over the area of the plate and increasing the level of reverse currents of p^+-n structures being manufactured. The technological features of the optimized process of boron diffusion in silicon were considered in detail, the use of which made it possible to prevent the formation of poorly soluble compounds of boron with silicon on the surface of the plates and surface erosion, and ensured an increase in the uniformity of the surface resistance values of the diffusion layers over the area of the plate. The experimental results of testing the developed technology of boron diffusion in a vacuum for the manufacture of silicon diodes are given and its effectiveness in reducing the level of reverse currents and increasing the output of suitable devices is shown.

Key words: boron diffusion, erosion, Si-B compounds, quartz reactor, borosilicate glass.

Постановка проблеми. У виробництві напівпровідникових діодів широко використовується дифузія бору в кремній методом відкритої труби з твердого джерела домішки в потоці газу-носія [1; 2]. Недоліком такого процесу дифузії є залежність параметрів дифузійних шарів від швидкості потоку газу-носія. Відомий спосіб дифузії бору [3], у якому очищені пластини, поміщені в касету, і джерело дифузанта (B_2O_3) завантажують в кварцову ампулу. З ампули відкачують повітря (до тиску $10^{-4} \dots 10^{-5}$ мм рт. ст.). Ампулу запаюють. Завантажену ампулу нагрівають в печі до температури дифузії ($900 \dots 1300^\circ C$) і витримують заданий час. Джерело дифузії при цьому частково або повністю переходить в пароподібний або газоподібний стан. Дифузانت осідає на поверхню пластин і дифундує углиб. Недоліком методу є перенасиченість парами дифузанта робочого об'єму кварцової ампули, що нерідко призводить до утворення на поверхні пластин плівок типу Si – B [2], нерівномірно розподілених по площині пластини. Це, по-перше, робить проблематичним видалення плівок Si – B з поверхні пластин. По-друге, призводить до розкиду значень поверхневого опору дифузійних шарів по площі пластини, а, отже, вказує на розкид глибини залягання сформованих p^+-n переходів по площі пластини. Також треба враховувати і високу вартість кварцових ампул, які руйнуються при розкритті. Відомий спосіб дифузії в вакуумі [4], в якому джерело дифузії – випарник з осадженою склоподібною плівкою окислу бору, розміщується в кварцовому реакторі під касетою з кремнієвими пластинами. Кварцовий реактор за допомогою вакуумного насоса відкачується до тиску порядку 10^{-3} мм. рт. ст. і відбувається процес дифузії бору в кремнієві пластини. Головним недоліком даного методу дифузії являється перенасиченість кварцової труби парами дифузанта і, як слідство, – утворення на поверхні кремнієвих пластин важкорозчинних сполук типу Si – B, що викликає проблеми характерні для методу дифузії в запаяній ампулі.

Формулювання мети дослідження. Дана робота присвячена розробці процесу дифузії бору, що дає можливість отримувати високу рівномірність дифузійних шарів по площі пластини та високу якість поверхні пластин після видалення плівки боросилікатного скла, що в свою чергу забезпечує підвищення відсотка придатних напівпровідникових приладів, що виготовляються з використанням розробленого методу дифузії.

Викладення основного матеріалу дослідження. Більшість дослідників, що вивчали дифузію бору в кремній, вказували, що коли поверхнева концентрація бору досягне межі розчинності бору в кремнії ($\sim 5 \cdot 10^{20}$ ат/см³), спостерігається ерозія поверхні кремнію або поява на цій поверхні важкорозчинних плівок різного

кольору (чорного, золотистого, коричневого) [2]. Ерозія поверхні кремнію під час циклу осадження (загонки) недопустима, а наявність важкорозчинних плівок після загонки призводить до невідтворюваності дифузійних характеристик в процесі циклу перерозподілу бору (розгонці). Деякі автори робіт по дифузії бору в кремній припустили, що ерозія поверхні кремнію і невідтворюваність результатів дифузії були наслідком неконтрольованого утворення сполук Si – B (фази Si – B) невідомого складу, коли умови дифузії такі, що на поверхню кремнію поступає більша кількість бору, чим може бути розчинено в кремнії. Виходячи з цього, в подальших роботах усі зусилля дослідників були спрямовані на пошуки шляхів і вироблення рекомендацій, що забезпечують з одного боку, відсутність утворення на поверхні кремнію фази Si – B, а з іншого боку – можливість видалення цієї фази. Проте припущення або рекомендації, як показує аналіз результатів опублікованих робіт, не можуть претендувати на свою універсальність і з цієї точки зору є недостатньо ефективними. Таким чином, при розробці процесів дифузії бору в кремній в умовах високих поверхневих концентрацій бору необхідно знайти:

- умови, що виключають утворення фази Si – B на поверхні кремнію;
- способи видалення фази Si – B, що утворилася.

У світлі розглянутих вище завдань розробникам дифузійних процесів, в першу чергу, необхідно знати які насправді фази існують в системі Si – B, які технологічні умови призводять до утворення цих фаз того або іншого хімічного і структурного складу з тим, щоб на підставі цих даних забезпечити умови регулювання складу фаз залежно від конкретного технологічного параметра процесу. Аналіз опублікованих робіт по дослідженню дифузії бору в кремній показує, що ці завдання (разом з іншими) вирішувалися, в основному, багатьма авторами по-різному, частенько на основі копітких експериментів, результати яких сприяли знаходженню оптимальних способів і удосконаленню апаратури для здійснення дифузії, коли розробник шукав шляхи штучного регулювання фазового складу за допомогою відповідного вибору технологічного параметра (температури дифузії, часу, виду дифузії, типу газу-носія і його витрати і т. ін.). Зважаючи на складність і трудомісткість досліджень з'єднань Si – B, спроба аналізу яких доки не увінчалася успіхом (більш інтенсивно досліджувалася система $B_2O_3 - SiO_2$).

У відповідності з відомим способом [4] процес дифузії бору в кремній проводиться наступним чином. Кварцовий випарник з порошком борного ангідриду B_2O_3 встановлюють в робочій зоні кварцового реактора, підключають реактор до вакуумного насоса і відкачують до тиску нижче 10^{-3} мм. рт. ст. Приготування джерела дифузії триває впродовж 2 годин. За цей час розплавлена маса перетворюється на склоподібну плівку окислу бору, рівномірно покриваючи усю поверхню кварцового випарника. Для проведення дифузії кремнієві пластини завантажують в кварцову касету і встановлюють в робочій зоні кварцового реактора над випарником з дифузантом. Потім реактор підключають до вакуумного насоса, відкачують до тиску нижче 10^{-3} мм. рт. ст. і проводять процес дифузії впродовж заданого часу. Ця технологія проведення дифузії бору має істотні недоліки. По-перше, під час проведення процесу дифузії різні ділянки кремнієвих пластин знаходяться не в ідентичних умовах по відношенню до джерела дифузії (кварцового випарника), що призводить до нерівномірності пари дифузанта над окремими частинами пластини. По-друге, у міру збільшення кількості проведених процесів дифузії все більше насичуються дифузантом внутрішні стінки кварцового реактора (кварцовий випарник постійно знаходиться в кварцовому реакторі), що викликає перенасиченість його робочого об'єму парами дифузанта.

Як показали експериментальні результати, при проведенні процесу дифузії за розглянутою технологією вже при $T=900^{\circ}\text{C}$ нерідко спостерігалось утворення важкорозчинних сполук типу Si – В на поверхні кремнію. Причому, товщина нерозчинного в плавиковій кислоті збагаченого бором шару була нерівномірною по площі пластини. На частині пластини, розташованій у безпосередній близькості від кварцового випарника, товщина плівки Si – В досягала 0,15–0,20 мкм, а на діаметрально протилежній частині пластини – від 0,05 до 0,10 мкм. Наявність важкорозчинної фази Si – В на поверхні при дифузії бору в кремній завжди призводила до розкиду параметрів дифузійних шарів по площі пластини. Для видалення плівок Si – В заздалегідь проводилося низькотемпературне окислення пластин ($T_{\text{ок}} = 700^{\circ}\text{C}$) у середовищі вологого кисню. При цьому плівки Si – В розчинялися в шарі вирослого оксиду і легко піддавалися травленню в розчині плавикової кислоти. Проте після видалення Si – В фази спостерігалася ерозія поверхні кремнію, виразно помітна в темному полі мікроскопа, що значною мірою знижувало вихід придатних приладів із-за збільшення струмів витоку р-п переходів (нерідко ерозійні ямки мають глибину, що перевищує глибину залягання р-п переходу). У зв'язку з цим була проведена оптимізація технологічного процесу дифузії бору. При проведенні дифузії бору у вакуумі тиск пари дифузанта в реакторі досягає високих значень і викликає його перенасиченість дифузантом, що може стати причиною утворення на поверхні оброблюваних пластин кремнію важкорозчинних з'єднань Si – В. Очевидно, що в першу чергу потрібно було, якимсь чином, зменшити концентрацію бору в робочому об'ємі кварцового реактора.

Модернізований технологічний процес дифузії бору у форвакуумі здійснюється наступним чином. У робочу зону кварцового реактора 1 (рис. 1) поміщають кварцовий випарник з порошком борного ангідриду, трубу підключають до форвакуумного насоса 2 і відкачують до залишкового тиску $9 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. Кварцовий випарник залишають в трубі на 6–10 годин. За цей час внутрішні стінки труби насичуються дифузантом. Перед проведенням процесу дифузії кварцовий випарник з дифузантом видаляють з кварцового реактора, а в якості джерела дифузії використовують плівку окислу бору 3, осаджену на внутрішніх стінках кварцового реактора (рис. 1).

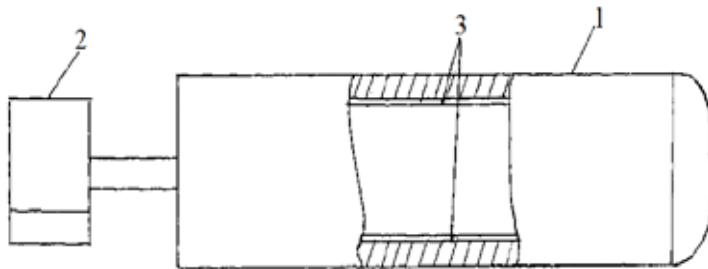


Рис. 1. Схема вакуумного поста:

1 – кварцовий реактор; 2 – форвакуумний насос; 3 – шар боросилікатного скла на стінці кварцового реактора (джерело дифузії)

Цим виключається перенасиченість робочого об'єму реактора парами дифузанта, що забезпечує рівномірність тиску пари дифузанта в робочому об'ємі труби. Робочі процеси дифузії після формування джерела дифузії (плівка окислу бору, осаджена на внутрішніх стінках кварцового реактора) проводять в тому ж

інтервалі залишкового тиску в трубі ($9 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.). Як показали експериментальні результати при проведенні дифузії бору за модернізованою технологією в діапазоні температур 900–1050°C, повністю виключається явище утворення на поверхні кремнію важкорозчинних прямих з'єднань бору з кремнієм.

Для оцінки розкиду значень поверхневого опору дифузійних шарів по площі пластини було зроблено обчислення коефіцієнта варіації за формулою:

$$k_B = \frac{1}{\bar{x}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right\} \cdot 100\%,$$

де x_i – i -те значення вимірюваної величини; \bar{x} – середнє значення вимірюваної величини; n – кількість вимірів.

У таблиці 1 приведені дані вимірів поверхневого опору дифузійних шарів після проведення дифузії бору в кремнієві епітаксiальні структури завтовшки 10 мкм і питомим опором 1,8 Ом·см при залишковому тиску в трубі $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. і температурі 1020°C впродовж 25 хв.

Як видно з таблиці 1, застосування розробленого способу дифузії бору дає можливість значно зменшити розкид значень поверхневого опору дифузійних шарів.

Таблиця 1

Залежність розкиду значень поверхневого опору дифузійних шарів від методу дифузії

Номер процесу	Коефіцієнт варіації поверхневого опору дифузійних шарів по площі пластини, %	
	Базова технологія дифузії	Оптимізована технологія дифузії
1	4,12	3,41
2	3,78	3,16
3	3,55	3,13
4	3,29	2,91
5	4,25	2,72
6	4,36	2,81
7	3,85	2,69
8	4,26	3,31
9	3,92	3,18
10	4,19	3,27
Середнє значення коефіцієнта варіації, %		
	3,96	3,06

Для дослідження залежності зворотних струмів діодних структур від методу дифузії бору, який використовувався при створенні р-п переходу, були виготовлені діоди за стандартною планарно-епітаксiальною технологією [5] на кремнієвих епітаксiальних структурах з параметрами епітаксiального шару: товщина 10 мкм і питомий опір 1.8 Ом·см. Причому кожна з експериментальних партій ділилася навпіл. На одній частині пластин дифузія бору здійснювалася за базовою технологією, на іншій – за оптимізованою технологією. Дифузія бору проводилася при $T=1025^\circ\text{C}$. Вимір зворотних струмів проводився після видалення боросилікатного скла з поверхні діодних структур в розчині плавикової кислоти.

Перед виміром зворотних струмів пластини були проконтрольовані на зовнішній вигляд при використанні оптичного мікроскопу ММУ-3. На поверхні діодних структур, виготовлених із застосуванням модернізованої технології дифузії, не були виявлені ерозійні ушкодження поверхні. В той же час на поверхні діодних структур, виготовлених із застосуванням базової технології дифузії, були виявлені ерозійні ямки, нерівномірно розподілені по площі пластини. Результати контролю готових діодних структур по рівню зворотного струму приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність зворотних струмів діодних структур від методу дифузії

Номер партії	Вихід придатних діодних структур, %	
	Базова технологія дифузії	Оптимізована технологія дифузії
1	68,9	72,4
2	69,3	75,1
3	65,4	68,6
4	66,1	72,5
5	65,9	70,5

Критерій придатності: $I_{зв} \leq 1$ мкА при зворотній напрузі 40 В. Як видно з таблиці 2, застосування оптимізованої технології дифузії бору забезпечує істотне підвищення відсотка виходу придатних діодних структур. Отриманий результат можна пояснити тим, що розроблений спосіб дифузії виключає ерозію поверхні діодних структур.

Висновки. Досліджено основні технологічні проблеми процесу дифузії бору в кремній із твердого джерела домішки B_2O_3 у вакуумі. Показано, що головними проблемами є неконтрольоване утворення на поверхні пластин кремнію важкорозчинних сполук фази Si – В та ерозія поверхні кремнію і, як наслідок, нерівномірність параметрів дифузійних шарів по площі пластини і збільшення рівня зворотних струмів p^+ -n структур, що виготовляються.

Проведено оптимізацію процесу дифузії бору в кремній, що дало можливість запобігти утворенню на поверхні пластин важкорозчинних сполук бору з кремнієм та ерозії поверхні та забезпечило підвищення рівномірності значень поверхневого опору дифузійних шарів по площі пластини.

Показано, що застосування оптимізованого процесу дифузії бору в кремній з твердого джерела домішки B_2O_3 у вакуумі для виготовлення кремнієвих діодів забезпечує підвищення виходу придатних приладів за рахунок зниження рівня їх зворотних струмів, що можна пояснити відсутністю ерозії поверхні діодних структур.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Мачуляньський О.В. Технологічні основи електроніки. Лабораторний практикум: навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 124 с.
2. Литвиненко В.М. Фізика та технологія напівпровідникових діодів. Монографія. Херсон : вид-во ФОП Вишемирський В.С., 2018. 184 с.
3. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: підручник для вузів. Львів : Видавництво НУ «Львівська політехніка» в двох томах. Т.1, 2009. 888 с.
4. Burger R.M., Donovan R.P. Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology: Oxidation, diffusion, and epitaxy. Prentice-Hall, 1967. Vol. 1. 495 p.
5. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки. Навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2010. 224 с.

REFERENCES:

1. Machulyanskyi O.V. (2023) Tekhnolohichni osnovy elektroniky [Technological basics of electronics]. Laboratory practice: study guide. Kyiv : KPI named after Igor Sikorskyi. 124 p. [in Ukrainian]
 2. Lytvynenko V.M. (2018) Fyzyka ta tekhnolohiya napivprovodnykovykh diodiv [Physics and Technology of Semiconductor Diodes]. Monograph. Kherson : V.S. Vyshe-myrskyi Publishing House. 184 p. [in Ukrainian]
 3. Gotra Z.Yu. (2009) Tekhnolohiia elektronnoi tekhniky [Technology of electronic equipment]: a textbook for universities. Lviv : Publishing House of «Lviv Polytechnic» University in two volumes. Volume 1. 888 p. [in Ukrainian]
 4. Burger R.M., Donovan R.P. (1967) Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology : Oxidation, diffusion, and epitaxy. Prentice-Hall. Vol. 1. 495 p.
 5. Pavlov S. M. (2010) Osnovy mikroelektroniky [Fundamentals of microelectronics]. Tutorial. Vinnytsia : VNTU. 224 p. [in Ukrainian]
-