

УДК 621.382.28

В.Н. ЛИТВИНЕНКО, С.С. ГРИНЬКО, Т.М. ИГНАТОВА  
Херсонський національний технічний університет  
Г.Г. ДОЩЕНКО  
Херсонская государственная морская академия

### ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ БОРА В КРЕМНИЙ ИЗ ТВЕРДОГО ИСТОЧНИКА ПРИМЕСИ $B_2O_3$

*В статье рассмотрены основные технологические проблемы процесса диффузии бора в кремний из твердого источника примеси. Проведено исследование процесса диффузии бора в кремний из твердого источника примеси  $B_2O_3$  в вакууме в производстве кремниевых диодов. Проведенная оптимизация процесса диффузии бора позволила предотвратить образование на поверхности пластин труднорастворимых соединений Si-B и эрозии поверхности кремния и повысить равномерность параметров диффузионных слоев по площади пластины. Показано, что применение оптимизированного процесса диффузии для изготовления кремниевых диодов дает возможность увеличить выход годных приборов. Приведены оптимальные технологические режимы проведения процесса диффузии бора после его модернизации.*

*Ключевые слова:* кварцевая труба, труднорастворимые соединения, эрозия, диффузия, диодные структуры, диффузант.

В.М. ЛИТВИНЕНКО, С.С. ГРИНЬКО, Т.М. ИГНАТОВА  
Херсонський національний технічний університет  
Г.Г. ДОЩЕНКО  
Херсонська державна морська академія

### ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ БОРУ В КРЕМНІЙ З ТВЕРДОГО ДЖЕРЕЛА ДОМІШКИ $B_2O_3$

*В статті розглянуті основні технологічні проблеми процесу дифузії бору в кремній з твердого джерела домішки в вакуумі. Проведено дослідження процесу дифузії бору в кремній з твердого джерела домішки  $B_2O_3$  у вакуумі у виробництві кремнієвих діодів. Проведена оптимізація процесу дифузії бору дала можливість запобігти утворенню на поверхні пластин важкорозчинних сполук Si-B та ерозії поверхні кремнію і підвищити рівномірність параметрів дифузійних шарів по площі пластины. Показано, що використання оптимізованого процесу дифузії для виготовлення кремнієвих діодів дає можливість збільшити вихід придатних приладів. Приведені оптимальні технологічні режими проведення процесу дифузії бору після його модернізації.*

*Ключові слова:* кварцова труба, важкорозчинні сполуки, ерозія, дифузія, діодні структури, дифузант.

V.N. LITVINENKO, S.S. GRINKO, T.M. IGNATOVA  
Kherson National Technical University  
G.G. DOSCHENKO  
Kherson State Marine Academy

### OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESS OF DIFFUSION OF THE CONIFEROUS FOREST IN SILICON FROM HARD SOURCE IMPURITIES $B_2O_3$

*In the article the basic technological problems of process of diffusion of the coniferous forest are considered in silicon from a hard source impure. Research of process of diffusion of the coniferous forest is conducted in silicon from a hard source impure  $B_2O_3$  in a vacuum in the production of silicic diodes. The conducted optimization of process of diffusion of the coniferous forest allowed to prevent education on the surface of plates of труднорастворимых connections of Si-B and erosions of surface of silicon and promote evenness of parameters of diffusive layers on the area of plate. It is shown that application of the optimized process of diffusion for making of silicic diodes enables to increase the output of suitable devices. The optimum technological modes of conducting of process of diffusion of the coniferous forest are resulted after his modernization.*

*Keywords:* quartz pipe, sparingly soluble compounds, erosion, diffusion, diode structures, diffusant.

### Постановка проблеми

В производстве полупроводниковых приборов широко используется диффузия бора в кремний методом открытой трубы из твердого источника примеси в потоке газа-носителя [1-3]. Недостатком такого процесса диффузии является зависимость параметров диффузионных слоев от скорости потока газа-носителя. Известен метод диффузии бора в вакууме [4], в котором очищенные пластины, помещенные в кассету, и источник диффузанта ( $B_2O_3$ ) загружают в кварцевую ампулу. Из ампулы откачивают воздух (до давления  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  мм. рт. ст.). Ампулу запаивают. Загруженную ампулу нагревают в печи до температуры диффузии ( $900 - 1300^\circ C$ ) и выдерживают заданное время. Источник диффузии при этом частично или полностью переходит в парообразное или газообразное состояние. Диффузانت осаждается на поверхность пластин и будет диффундировать вглубь. Недостатком метода является перенасыщенность парами диффузанта рабочего объема кварцевой ампулы, что нередко приводит к образованию на поверхности пластин труднорастворимых соединений бора с кремнием, а также высокая стоимость кварцевых ампул, которые разрушаются при вскрытии.

Если проследить путь развития техники диффузионных процессов бора в кремний, то становится очевидным, что все усилия исследователей были направлены на отыскание наиболее оптимального метода и аппаратуры для осуществления диффузии с целью получения однородных и воспроизводимых характеристик диффузии с целью получения однородных и воспроизводимых характеристик диффузии без ухудшения поверхности кремния, качество которой, в конечном итоге, гарантирует успешное выполнение последующих технологических операций (например, процессов фотолитографии и изготовления омического контакта в планарной технологии).

Однако большинство исследователей [5], изучавших диффузию бора в кремний, указывали, что когда поверхностная концентрация бора достигнет предела растворимости бора в кремнии ( $\sim 5 \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>), наблюдается эрозия поверхности кремния или появление на этой поверхности труднорастворимых пленок различного цвета (черного, золотистого, коричневого и т. п.). Эрозия поверхности кремния во время цикла осаждения (загонки) недопустима, а наличие труднорастворимых пленок после загонки приводит к невозможности диффузионных характеристик при цикле перераспределения бора (разгонке), что связано с действием в процессе диффузионной обработки кремния дополнительного источника бора.

Некоторые авторы работ по диффузии В и Si предполагали, что эрозия поверхности Si и невозможность результатов диффузии являлись следствием неконтролируемого образования соединения Si – В (фазы Si – В) неизвестного состава, когда условия диффузии таковы, что на поверхность Si поступает большее количество В, чем может быть растворено в Si. Исходя из этого, в последующих работах все усилия исследователей были направлены на поиски путей и выработку рекомендаций, обеспечивающих с одной стороны, отсутствие образования на поверхности Si фазы Si – В, а с другой стороны – возможность удаления этой фазы.

Однако предположение или рекомендации, как показывает анализ результатов опубликованных работ, не могут претендовать на свою универсальность и с этой точки зрения являются недостаточно эффективными.

Таким образом, при разработке процессов диффузии В и Si в условиях высоких поверхностных концентраций В необходимо найти:

- условия, исключающие образование фазы Si – В на поверхности Si;
- способы удаления образовавшейся фазы Si – В.

В свете рассмотренных выше задач разработчикам диффузионных процессов, в первую очередь, необходимо знать какие в действительности фазы существуют в системе Si – В, каковы технологические условия, приводящие к образованию этих фаз того или иного химического и структурного состава с тем, чтобы на основании этих данных обеспечить условия регулирования состава фаз в зависимости от конкретных технологических параметров процесса.

Анализ опубликованных работ по исследованию диффузии бора в кремний показывает, что эти задачи (наряду с другими) решались, в основном, многими авторами по-разному, зачастую на основе кропотливых экспериментов, результаты которых способствовали нахождению оптимальных способов и усовершенствованию аппаратуры для осуществления диффузии, когда разработчик искал пути искусственного регулирования фазового состава с помощью соответствующего выбора технологических параметров (температуры диффузии, времени, вида диффузии, типа газ-носителя и его расхода и т. д.).

Ввиду сложности и трудоемкости исследований соединений Si – В, попытка анализа которых пока не увенчалась успехом (более интенсивно исследовалась система  $B_2O_3 - SiO_2$ ), проблема изучения этой системы тесно переплетается с проблемой изучения соединений Si – В. Следует продолжить, что продолжающиеся поиски новых методов диффузии бора в кремний прямо или косвенно ставили своей конечной целью решение этой проблемы.

В ранних работах по диффузии бора в кремний выбор метода и условий проведения процесса диффузии осуществлялся исходя из того, чтобы не допускать образования неподдающегося контролю

соединения бора с кремнием. или, в первом приближении, не допускать эрозии поверхности кремния и лишь сравнительно недавно появились работы, целью которых являлось нахождение способов удаления соединений бора с кремнием.

Известно, что при взаимодействии  $B_2O_3$  с кремнием образуется стекловидный аморфный слой (боросиликатное стекло), который служит не только источником бора, но и защищает кремний от поверхностной эрозии, геттерирует металлические примеси из кремния и стабилизирует поверхность. Вязкость боросиликатного стекла вблизи границы стекло-кремний будет определяться как концентрацией  $B_2O_3$  на внешней поверхности стекла, так и скоростью образования двуоксида кремния  $SiO_2$  из-за окисления кремния на границе стекло-кремний. При увеличении концентрации  $B_2O_3$  на внешней поверхности стекла вязкость стекла уменьшается, концентрация  $B_2O_3$  на границе стекло-кремний возрастает из-за увеличения коэффициента диффузии  $B_2O_3$  в стекле. Происходит интенсивное восстановление  $B_2O_3$  кремнием до элементарного бора, поступление которого к поверхности раздела стекло-кремний в количествах больших, чем может быть растворено в кремнии, в сочетании с высокой (выше  $1000^\circ C$ ) температурой диффузии может привести к образованию фазы Si – B (например,  $SiB_4$ ,  $SiB_6$  и др.).

#### **Анализ последних исследований и публикаций**

Среди современных методов диффузии бора в кремний следует отметить разработку методов диффузии бора из источников - анодных оксидных пленок, содержащих бор [6, 7]. Эти методы позволяют исключить образование труднорастворимых соединений бора с кремнием на поверхности пластин. Однако эти методы имеют ограничения по получению высоких концентраций бора на поверхности кремния, которые необходимы для изготовления многих типов кремниевых диодов, а также очень трудоемкие и, следовательно, дорогостоящие.

Следует отметить также из современных методов - диффузию бора в кремний при отжиге в неизотермическом реакторе [8]. Этот метод диффузии бора в кремний обладает высокой равномерностью диффузионных слоев и хорошей воспроизводимостью результатов. Информация относительно возможного образования труднорастворимых соединений бора с кремнием на поверхности кремниевых пластин при использовании данного метода отсутствует.

#### **Формирование цели исследования**

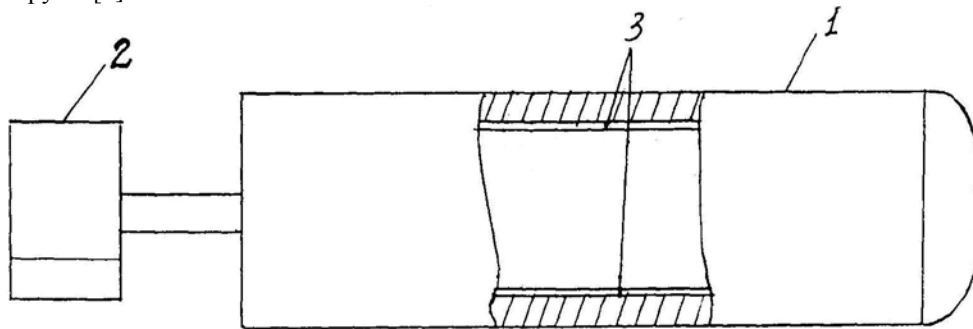
Данная работа посвящена оптимизации процесса диффузии бора в кремний из твердого источника примеси в вакууме с целью предотвращения образования на поверхности пластин труднорастворимых соединений Si-B и эрозии поверхности и, как следствие, повышению равномерности параметров диффузионных слоев по площади пластины и уменьшению уровня обратных токов изготавливаемых p-n структур.

#### **Изложение основного материала исследования**

Процесс диффузии бора в кремний из твердого источника примеси в вакууме [4] претерпел изменения. Установившийся технологический процесс диффузии бора в кремний из твердого источника бора в кремний осуществляется следующим образом. Кварцевый испаритель с порошком борного ангидрида  $B_2O_3$  устанавливается в рабочей зоне кварцевой трубы, подключают трубу к вакуумному насосу и откачивают до давления ниже  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Приготовление источника диффузии продолжается в течение 2 часов. За это время расплавленная масса превращается в стеклообразную пленку окиси бора, равномерно покрывающую всю поверхность кварцевого испарителя. Для проведения диффузии кремниевые пластины загружают в кварцевую кассету и устанавливают в рабочей зоне кварцевой трубы над испарителем с диффузантом. Затем трубу подключают к вакуумному насосу, откачивают до давления ниже  $10^{-3}$  мм. рт. ст. и проводят процесс диффузии в течение заданного времени. Данная технология проведения диффузии бора имеет существенные недостатки. Во-первых, во время проведения процесса диффузии различные участки кремниевых пластин находятся не в идентичных условиях по отношению к источнику диффузии (кварцевому испарителю), что приводит к неравномерности паров диффузанта над отдельными частями пластины. Во-вторых, по мере увеличения количества проведенных процессов диффузии все больше насыщаются диффузантом внутренние стенки кварцевой трубы (кварцевый испаритель постоянно находится в кварцевой трубе), что вызывает перенасыщенность рабочего объема кварцевой трубы парами диффузанта.

Как показали опытные результаты, при проведении процесса диффузии по рассмотренной технологии уже при  $T=900^\circ C$  нередко наблюдалось образование труднорастворимых соединений типа Si-B на поверхности кремния. Причем, толщина нерастворимого в плавиковой кислоте обогащенного бором слоя была неравномерной по площади пластины. На части пластины, располагающейся в непосредственной близости от кварцевого испарителя, толщина пленки Si-B достигала 0,15 - 0,20 мкм, а на диаметрально противоположной части пластины - от 0,05 до 0,10 мкм. Наличие труднорастворимой фазы Si-B на поверхности при диффузии бора в кремний всегда приводило к разбросу параметров диффузионных слоев по площади пластины. Для удаления пленок Si-B предварительно производилось низкотемпературное окисление пластин ( $T_{ок} = 700^\circ C$ ) во влажном кислороде. При этом пленки Si-B

растворялись в слое выращенного окисла и легко стравливались. Однако после удаления Si-B фазы наблюдалась эрозия поверхности кремния, отчетливо различима в темном поле микроскопа, что в значительной степени снижало выход годных приборов из-за увеличения токов утечки p-n переходов (нередко эрозионные ямки имеют глубину, превышающую глубину залегания p-n перехода). В связи с этим была проведена оптимизация технологического процесса диффузии бора. Известно [1], что при проведении диффузии бора в вакууме давление паров диффузанта в реакторе достигает высоких значений и вызывает его перенасыщенность диффузантом, что может стать причиной образования на поверхности обрабатываемых пластин кремния труднорастворимых соединений Si-B. Очевидно, что в первую очередь необходимо было, каким-то образом, уменьшить концентрацию бора в рабочем объеме кварцевой трубы [5].



**Рис. 1. Схема вакуумного поста: 1 – кварцевая труба; 2 – форвакуумный насос; 3 – слой боросиликатного стекла на стенке кварцевой трубы (источник диффузии)**

Модернизированный технологический процесс диффузии бора в форвакууме осуществляется следующим образом. В рабочую зону кварцевой трубы 1 (рис. 1) помещали кварцевый испаритель с порошком борного ангидрида, трубу подключали к форвакуумному насосу 2 (рис. 1) и откачивали до остаточного давления  $9 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$  мм. рт. ст. Кварцевый испаритель оставляли в трубе на 6-10 часов. За это время внутренние стенки трубы насыщаются диффузантом. Перед проведением процесса диффузии кварцевый испаритель с диффузантом удаляли из кварцевой трубы, а в качестве источника диффузии использовали пленку окиси бора 3, осажденную на внутренних стенках кварцевой трубы (рис. 1). Этим исключается перенасыщенность рабочего объема трубы парами диффузанта, что обеспечивает равномерность давления паров диффузанта в рабочем объеме трубы. Рабочие процессы диффузии после формирования источника диффузии (пленка окиси бора, осажденная на внутренних стенках кварцевой трубы) проводили в том же интервале остаточного давления в трубе ( $9 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$  мм. рт. ст.). Как показали экспериментальные результаты, проведение диффузии по модернизированной технологии в диапазоне температур  $900 - 1050^\circ\text{C}$  полностью исключает образование на поверхности кремния труднорастворимых прямых соединений бора с кремнием.

В табл. 1 приведены данные измерений поверхностного сопротивления диффузионных слоев после проведения диффузии бора в кремниевые эпитаксиальные структуры толщиной 9 мкм и удельным сопротивлением 2 Ом·см. при остаточном давлении в трубе  $5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. и температуре  $1020^\circ\text{C}$  в течение 25 минут. Как видно из табл. 1, применение разработанного способа диффузии бора дает возможность значительно уменьшить разброс значений поверхностного сопротивления диффузионных слоев.

Для исследования зависимости обратных токов диодных структур от метода диффузии бора, используемого при создании p-n перехода, были изготовлены диоды по стандартной эпитаксиально-планарной технологии [9-10] на кремниевых эпитаксиальных структурах с параметрами эпитаксиального слоя: толщина 9 мкм и удельное сопротивление 2 Ом·см.

Таблица 1

**Зависимость разброса значений поверхностного сопротивления диффузионных слоев от метода диффузии**

Номер процесса	Коэффициент вариации поверхностного сопротивления диффузионных слоев по площади пластины, %	
	Базовая технология диффузии	Оптимизированная технология диффузии
1	3,16	3,34
2	4,02	3,26
3	3,48	3,04
4	3,14	2,80
5	4,10	2,66

Продовження таблиці 1

6	4,22	2,72
7	3,98	2,64
8	3,76	3,06
9	4,15	3,22
10	4,03	3,10
Среднее значение коэффициента вариации, %		
	3,80	2,98

Причем каждая из опытных партий делилась пополам. На одной части пластин диффузия бора осуществлялась по базовой технологии, на другой – оптимизированной технологии. Диффузия бора проводилась при  $T = 1025^\circ \text{C}$ . Измерение обратных токов проводилось после удаления боросиликатного стекла с поверхности диодных структур в растворе плавиковой кислоты. Перед измерением обратных токов пластины были проконтролированы по внешнему виду при использовании оптического микроскопа ММУ-3. На поверхности диодных структур, изготовленных с применением модернизированной технологии диффузии, не были обнаружены эрозионные повреждения поверхности. В то же время на поверхности диодных структур, изготовленных с применением базовой технологии диффузии, были обнаружены эрозионные ямки, неравномерно распределенные по площади пластины. Результаты разбраковки готовых диодных структур по уровню обратного тока приведены в табл. 2. Критерий годности:  $I_{\text{обр}} \leq 1 \text{ мкА}$  при обратном напряжении 40 В.

Таблица 2

Зависимость обратных токов диодных структур от метода диффузии

Номер партии	Выход годных диодных структур, %	
	Базовая технология диффузии	Оптимизированная технология диффузии
1	69,7	70,3
2	69,5	74,7
3	64,5	67,5
4	67,2	71,3
5	66,3	69,8

Как видно из табл.2, применение оптимизированной технологии диффузии бора обеспечивает существенное повышение процента выхода годных диодных структур. Полученный результат можно объяснить тем, что разработанный способ диффузии исключает эрозию поверхности диодных структур.

#### Выводы

1. Исследованы основные технологические проблемы процесса диффузии бора в кремний из твердого источника примеси  $\text{B}_2\text{O}_3$  в вакууме. Показано, что главными проблемами являются неконтролируемое образование на поверхности пластин кремния труднорастворимых соединений фазы Si-B, эрозия поверхности кремния и, как следствие, неравномерность параметров диффузионных слоев по площади пластины и увеличение уровня обратных токов изготавливаемых p-n структур.

2. Проведено оптимизацию процесса диффузии бора в кремний, что дало возможность предотвратить образование на поверхности пластин труднорастворимых соединений бора с кремнием и эрозию поверхности и обеспечило повышение равномерности значений поверхностного сопротивления диффузионных слоев по площади пластины.

3. Показано, что применение оптимизированного процесса диффузии бора в кремний из твердого источника примеси  $\text{B}_2\text{O}_3$  в вакууме для изготовления кремниевых диодов обеспечивает повышение выхода годных приборов за счет снижения уровня их обратных токов, что можно объяснить отсутствием эрозии поверхности диодных структур.

#### Список использованной литературы

1. Готра З.Ю. Фізичні основи електронної техніки / З.Ю. Готра, І.С. Лопатинський, Б.А. Лукіянець, З.М. Микитюк, І.В. Петрович. – Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2004. – 880с.
2. Малышева И.А. Технология производства интегральных микросхем / И.А. Малышева. – М.: Радио и связь, 1991.-344с.
3. Зи С. Технология СБИС. Ч.1 / С. Зи. – М.: Мир, 1986. - 404с.
4. Федоров Л.П. Производство полупроводниковых приборов / Л.П. Федоров, В.М. Багров, Ю.Н. Тихонов. – М.: Энергия, 1979. – 432с.
5. Голубев В.П. Образование труднорастворимых соединений при диффузии бора в кремний / В.П. Голубев // Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы. – 1973.- Вып.8(80). – С. 45-53.

6. Милешко Л.П. Диффузия фосфора и бора в кремний из анодных оксидных пленок / Л.П. Милешко, С.П. Авдеев // ФХОМ. – 2003. – №6. – С. 67-72.
7. Милешко Л.П. Применение диффузии бора из анодных оксидных пленок в технологии кремниевых ИС / Л.П. Милешко, С.П. Авдеев // Электронная промышленность. – 2004. – №1. – С. 61-62.
8. Рудаков В.И. Исследование диффузии бора, фосфора и мышьяка в кремнии при отжиге в неизотермическом реакторе / В.И. Рудаков // Микроэлектроника. - 2014. - Т. 43, № 4. - С. 289-304.
9. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В.Н. Черняев. – М.: Радио и связь, 1987. - 464с.
10. Мазель Е.И. Планарная технология кремниевых приборов / Е.И. Мазель, Ф.П. Пресс. –М.: Энергия, 1974. - 384с.