

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ

Цель работы: изучение закономерностей диффузионных процессов.

Приборы и принадлежности: рабочее место, оборудованное компьютером Pentium, программный пакет MathCad.

Методические указания

Диффузионное легирование осуществляется посредством диффузии примесей в полупроводниковую подложку из Si при температуре $T=(1150...1300)^{\circ}\text{C}$ (напомним, что температура плавления кремния составляет 1420°C).

По способу проведения различают общую и локальную диффузию.

Общая диффузия осуществляется по всей поверхности полупроводниковой подложки. В результате диффузии в полупроводниковой пластине создаётся тонкий диффузионный слой, например, *n*-типа проводимости (рис. 1, а). Такой слой отличается от эпитаксиального неоднородным распределением примеси $N(x)$ по глубине слоя (рис. 1, б).

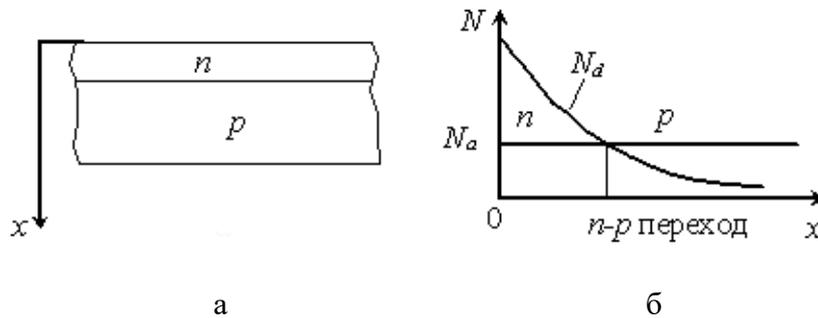


Рис.1. Общая диффузия *n* – примеси в полупроводниковую подложку *p* – типа проводимости а – физическая структура *n* – *p* перехода; б – распределение концентрации примеси $N_d(x)$ в подложке после проведения диффузии

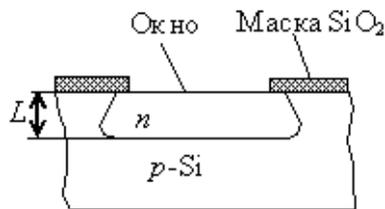


Рис.2. Локальная диффузия через окно в маске SiO_2

Локальная диффузия осуществляется на определенных участках пластины через окна в маске, например в слое SiO_2 (рис. 2). В случае локальной диффузии примеси распространяются не только вглубь пластины, но и под маску, то есть во всех перпендикулярных направлениях. В результате этой, так называемой боковой диффузии участок *p-n* перехода выходящий на поверхность оказывается защищенным окислом SiO_2 . Если обозначить глубину диффузионного слоя через L , то глубина боковой диффузии равна $0.7L$.

Диффузию можно проводить в одну и ту же пластину не более трех раз. В результате двухкратной диффузии получают *n-p-n* переход (рис. 3, а).

Для этого в эпитаксиальный *n*-слой сначала на большую глубину проводится диффузия акцепторной примеси, при этом формируется базовая область будущего транзистора *p*-типа проводимости. Затем на меньшую глубину проводится диффузия примеси, создающей эмиттерную область n^+ типа проводимости.

Профиль распределения концентраций примесей по глубине полупроводника имеет вид, показанный на рис 3, б.

Из рис. 3, б следует, что при проведении многократной диффузии концентрация каждой вновь вводимой примеси должна превышать концентрацию предыдущей, а глубина легирова-

ния, наоборот, должна быть меньшей. В противном случае тип проводимости полупроводника не изменится, значит, не образуется и $p - n$ переход.

Таким образом, для каждой последующей диффузии следует выбирать легирующую примесь (которую в дальнейшем будем называть **диффузант**) с большим значением предельной растворимости $N_{\text{п}}$, чем в предыдущем случае. При этом руководствуются характеристиками примесей, используемыми при диффузионном легировании кремния, представленными в табл. 1.

Обычно вначале, в зависимости от типа проводимости подложки, проводят диффузию сурьмы, или бора, обладающих наименьшей предельной растворимостью $N_{\text{п}}$ в кремнии.

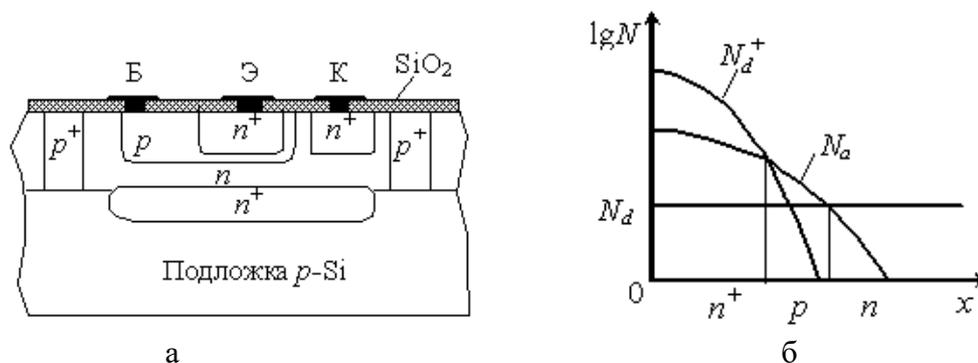


Рис.3. Физическая структура биполярного $n - p - n$ транзистора после двукратной локальной диффузии в эпитаксиальную пленку $n -$ типа со скрытым слоем n^+
 а- распределение концентрации примесей в базовой (N_a) и эмиттерной (N_d^+) областях транзистора.

Проведение диффузии. Источниками диффузантов являются их химические соединения в виде жидкостей ($BBr_3, POCl_3$), твердых тел (окислы B_2O_3, P_2O_5), газов (B_2H_6, PH_3).

Внедрение примесей обычно осуществляется с помощью газотранспортных реакций – так же, как при эпитаксии и окислении. В качестве газа-носителя, как правило, используется аргон.

В случае твердых диффузантов используются двухзонные диффузионные печи. В такой печи имеются две высокотемпературные зоны: I и II (рис. 4).

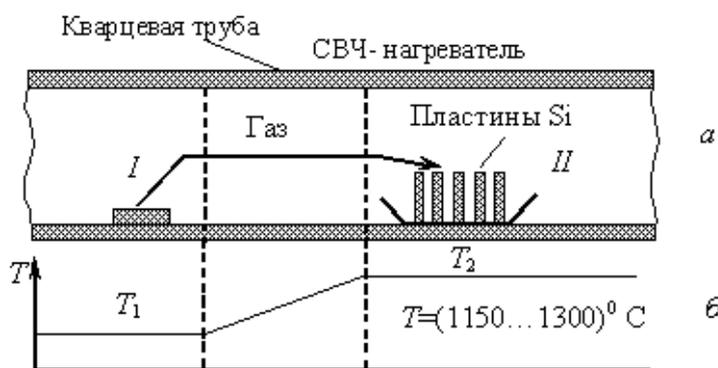


Рис.4. Схема проведения диффузии в двухзонной печи (а) и распределения температуры в печи (б)

В первой зоне, имеющей более низкую температуру, помещается источник диффузанта. Во второй зоне с более высокой температурой ($1150 \dots 1300^\circ C$) помещаются пластины полупроводникового материала.

Пары источника - диффузанта, полученные в первой зоне, примешиваются к потоку газа-носителя (аргона). Вместе с ним они доходят до второй зоны, где расположены пла-

стины кремния. Здесь атомы диффузанта внедряются в пластины, а другие составляющие химического соединения уносятся газом-носителем из зоны.

В случае жидких и газообразных источников диффузанта используются однозонные печи, в которых источник диффузанта уже поступает в газообразном состоянии.

При использовании жидких источников диффузанта диффузию проводят в окислительной среде, добавляя к газу-носителю кислород.

Кислород окисляет поверхность кремния, образуя окисел SiO_2 , являющийся кварцевым стеклом. В присутствии бора образуется боросиликатное стекло B_2O_3 , а в присутствии фосфора - фосфорносиликатное стекло P_2O_5 .

При температуре диффузии ($T > 1000^\circ \text{C}$) эти стекла находятся в жидком состоянии. Из жидкой фазы проходит диффузия бора или фосфора. При застывании стекло защищает поверхность кремния в местах диффузии, т.е. в окнах окисной маски.

При использовании твердого диффузанта, в виде окисла (B_2O_3 , P_2O_5) образование стекол происходит в процессе диффузии без специально вводимого кислорода.

При использовании газообразного и жидкого диффузанта применяют однозонные печи, а в поток газа-носителя добавляют кислород. На поверхности кремния образуется жидкое стекло состава $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (p -примесь) или $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, (n -примесь), из которых идёт диффузия. При застывании полученное стекло защищает поверхность подложки кремния.

Уравнения диффузии. Закон распределения примеси по глубине подложки $N(x)$ устанавливается из *решения уравнений Фика*.

Первый закон Фика устанавливает связь между потоком диффундирующих частиц в единицу времени через единицу площади поверхности J и градиентом концентрации частиц. В одномерном случае первый закон Фика *записывается в виде*:

$$J = -D \frac{dN}{dx}, \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}, \quad (1)$$

где N – концентрация частиц, м^{-3} , x – координата, м, D – коэффициент диффузии, $(10^{-16} \dots 10^{-14}) \text{ м}^2/\text{сек}$.

Второй закон Фика устанавливает связь между скоростью накопления частиц в единице объёма и градиентом потока диффундирующих частиц, dJ/dx .

Для одномерного случая **второй закон Фика** выглядит следующим образом:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2N}{dx^2}, \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1} \quad (2)$$

где t – время, с.

Решение уравнения диффузии из второго закона Фика (2) позволяет получить аналитическое выражение для закона распределения частиц по глубине подложки $N(x)$ в любой момент времени t .

Глубина диффузии, как правило, значительно меньше толщины полупроводниковой подложки, поэтому считают, что $N(\infty, t) = 0$. Практический интерес представляют два случая решения уравнения диффузии.

1. **Неограниченный источник примеси.** Начальные и граничные условия для решения второго уравнения Фика следующие.

$$N(\infty, t) = 0, \quad N(0, t) = N_n, \quad (3)$$

где $N_n = \text{const}$ – концентрация примесных атомов в приповерхностном слое пластины, равная предельной растворимости примеси. Значения максимальной растворимости наиболее распространённых легирующих примесей в кремнии, представлены в таблице 1.

Характеристики легирующих примесей в кремнии

Элемент	Создаваемый тип проводимости	Максимальная растворимость, N_{π} , ат/м ³	Температура максимальной растворимости, T_p , °С
Алюминий	p	$2 \cdot 10^{25}$	1150
Бор	p	$4 \cdot 10^{26}$	1200
Галлий	p	$4 \cdot 10^{25}$	1250
Индий	p	$1 \cdot 10^{25}$	1300
Вистмут	n	$8 \cdot 10^{23}$	1300
Мышьяк	n	$2 \cdot 10^{27}$	1150
Сурьма	n	$8 \cdot 10^{25}$	1300
Фосфор	n	$1.3 \cdot 10^{27}$	1150

Следовательно, на поверхности полупроводниковой подложки концентрация примеси поддерживается постоянной, а в объёме – стремится к нулю.

Решением уравнения (2) при граничных условиях (3) будет функция

$$N(x, t) = N_{\pi} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (4)$$

где N_{π} - концентрация примесных атомов в приповерхностном слое пластины; $\operatorname{erfc}(z)$ - дополнительная функция ошибок, определяемая выражением

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz. \quad (5)$$

где $\operatorname{erf} Z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-\xi^2} d\xi$ - функция ошибок Гаусса, $Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Выражение $\operatorname{erfc} Z = (1 - \operatorname{erf} Z)$ называют дополнительной функцией ошибок Гаусса. Функция $\operatorname{erfc} Z$ протабулирована, что позволяет по известному аргументу определить и само значение функции. Профили распределения примесных атомов по глубине пластины в различные моменты времени представлены на рис. 5, а.

Примеры графиков функции (4), построенные для различных времён диффузии t при фиксированной температуре диффузии показаны на рис. 5, а.

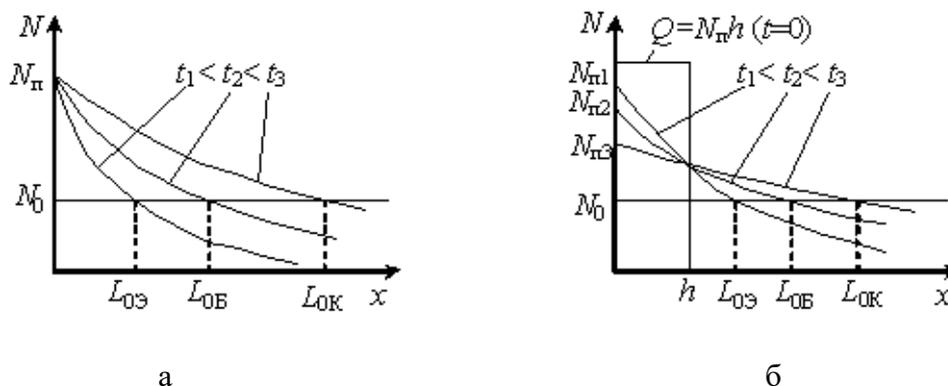


Рис.5. Профили концентраций диффундирующих примесей
а – диффузия из неограниченного источника; б – диффузия из ограниченного источника примеси

Глубина залегания p - n перехода рассчитывается из условия

$$N(L_0, t_0) = N_0,$$

где N_0 – концентрация исходной легирующей примеси в подложке (уровень легирования до начала диффузии). Можно показать, что $\operatorname{erfc} z \approx e^{-z^2}$.

Тогда уравнение (4) записывается в виде:

$$N_0 = N_{\text{II}} e^{-\frac{L_0}{2\sqrt{Dt_0}}} \quad (6)$$

Из этого уравнения можно рассчитать глубину залегания p - n перехода, L_0 :

$$L_0 = 2\sqrt{Dt_0} \ln \frac{N_{\text{II}}}{N_0} \quad (7)$$

Технологом обычно решается обратная задача – как по заданной глубине залегания p - n перехода определить длительность диффузии, t_0 :

$$t_0 = \frac{L^2}{4D \left(\ln \frac{N_{\text{II}}}{N_0} \right)^2} \quad (8)$$

Значение максимальной растворимости легирующей примеси N_{II} с уменьшением температуры диффузии снижается по закону

$$N_{\text{II}} = N_{\infty} e^{-\frac{W_{\text{p}}}{kT}}, \quad 1/\text{м}^3, \quad (9)$$

где W_{p} – теплота растворения примеси, эВ; N_{∞} – значение растворимости при $t = \infty$, T – абсолютная температура, К, $k=8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана.

Из этой формулы при известном значении N_{II} можно рассчитать коэффициент N_{∞} :

$$N_{\infty} = N_{\text{II}} e^{+\frac{W_{\text{a}}}{kT}}, \quad 1/\text{м}^3, \quad (10)$$

Диффузия из неограниченного источника соответствует первой стадии технологического процесса – «загонке» примеси. Цель этой операции – сформировать в приповерхностном слое пластины тонкий слой с определенным содержанием примесных атомов. В настоящее время загонка примеси часто осуществляется не путем диффузии, а с помощью метода ионной имплантации, который позволяет более точно контролировать количество внедренных в пластину атомов.

Количество внедренных в приповерхностный слой атомов определяется дозой легирования Q , представляющей собой число атомов, прошедших через единичную поверхность пластины за все время проведения диффузии:

$$Q = \int_0^t j(0, t) dt, \quad (11)$$

где $j(0, t)$ – плотность потока атомов через единичную поверхность пластины, которую можно найти из первого закона Фика

$$j(0, t) = -D \cdot \left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (12)$$

Подставив (5) в (12), можно вначале определить $j(0, t)$, а затем с помощью (11) и дозу

легирования Q . Проведя данные преобразования, можно получить

$$Q = 2N_{\text{п}} \sqrt{\frac{D_3 t_3}{\pi}} \approx 1,13 N_{\text{п}} \sqrt{D_3 t_3}, \text{ м}^{-2}, \quad (13)$$

где t_3 – время загонки, с; D_3 – коэффициент диффузии, соответствующий температуре загонки, T_3 .

2. **Ограниченный источник примеси** создается путем введения в тонкий приповерхностный слой с глубиной h полупроводниковой подложки некоторого количества легирующей примеси, как показано на рис. 5, б. Процесс создания ограниченного источника называется "загонка", которая обычно осуществляется методом диффузии.

На следующем этапе, который называется "разгонка" примеси, источник диффузанта отключается, например, с помощью затвора. Температура в диффузионной печи поддерживается на прежнем уровне.

При этом атомы примеси из ограниченного источника перераспределяются по глубине пластины при неизменном их общем количестве. В результате удаётся существенно уменьшить поверхностную концентрацию примеси, $N_{\text{п}}$.

Граничные и начальные условия для ограниченного источника диффузии следующие.

$$1. N(\infty, t) = 0, \quad N(x, 0) = \begin{cases} N_{\text{п}} & \text{при } 0 \leq x \leq h; \\ 0 & \text{при } h \leq x \leq \infty. \end{cases}$$

Приближённое решение уравнения диффузии из ограниченного источника при указанных граничных условиях имеет следующий вид:

$$N(x, t) \approx \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (14)$$

где Q – поверхностная концентрация диффузанта (доза легирования), м^{-2} .

Это выражение является функцией Гаусса. Графики функции (11), построенные для различных времён диффузии t при фиксированной температуре диффузии показаны на рис. 5, б.

Глубина залегания p - n перехода рассчитывается из условия $N(L_0, t_0) = N_0$, где N_0 – концентрация исходной легирующей примеси в подложке (уровень легирования до начала диффузии). Тогда уравнение (14) записывается в виде:

$$N_0 \approx \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt_0}} e^{-\frac{L^2}{4Dt_0}}, \quad (15)$$

Из этого уравнения рассчитывается глубина залегания p - n перехода:

$$L_0 = 2 \sqrt{Dt_0 \ln \frac{Q}{N_0 \sqrt{\pi Dt_0}}}. \quad (16)$$

Из выражения (16) следует, что глубина залегания p - n перехода L_0 возрастает с увеличением времени t_0 (длительности) диффузии. В полупроводниковых ИС глубина p - n перехода, полученного диффузионным методом, обычно лежит в пределах 1-4 мкм.

Коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии примеси зависит от температуры согласно закону Аррениуса :

$$D = D_0 e^{-\frac{W_a}{kT}}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (17)$$

где W_a – энергия активации диффузии, ($W_a = 0.5 \dots 5$ эВ); D_0 – значение коэффициента диффузии при $T = \infty$, T – абсолютная температура, К, $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана.

Обычно зависимость (17) представляют в полулогарифмическом виде:

$$\lg D = \lg D_0 - 0,43 \frac{W_a}{k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (18)$$

График зависимости (18) коэффициента диффузии от температуры в полулогарифмических координатах $\lg D = f(1/T)$ показан на рис. 6.

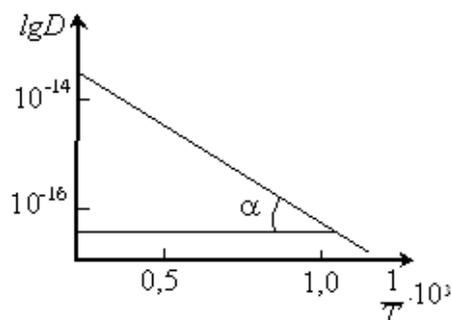


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии от температуры $D = f(1/T)$

Этот график имеет вид прямой линии. Тангенс угла наклона линии можно рассчитать по формуле: $\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,43 \cdot W_a}{k}$.

По углу наклона прямой находят значение энергии активации диффузии:

$$W_a = \frac{8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \operatorname{tg} \alpha}{0,43}. \quad (19)$$

Значения энергии активации W_a и коэффициентов диффузии D_0 основных примесей в кремнии приведены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты диффузии и энергии активации для некоторых примесей в кремнии

Акцепторы			Доноры		
Элемент	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	W_a , эВ	Элемент	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	W_a , эВ
Алюминий	1,385	3,39	Висмут	1,08	3,85
Бор	5,1	3,7	Мышьяк	24	4,08
Галлий	0,374		Сурьма	12,9	3,98
Индий	0,785	3,63	Фосфор	3,85	3,66

Расчёт производственной погрешности глубины залегания диффузионного *p-n* перехода в диффузионной печи.

С этой целью воспользуемся формулой (7) и рассчитаем зависимость относительной погрешности глубины залегания *p-n* перехода от относительной погрешности коэффициен-

та диффузии $\delta D = \frac{\Delta D}{D}$ и времени диффузии $\delta t = \frac{\Delta t_0}{t_0}$, где ΔD и Δt – абсолютные погрешности коэффициента диффузии и длительности диффузии.

Поскольку $L_0 = 2\sqrt{Dt_0} \ln \frac{N_{\text{п}}}{N_0}$, то

$$\delta L_0 = 0,5(\delta D + \delta t_0). \quad (20)$$

Полагая, что $\delta t_0 \ll \delta D$, приходим к выводу, что разброс глубины залегания p - n перехода определяется только погрешностью значения коэффициента диффузии:

$$\delta L_0 = \frac{1}{2} \delta D. \quad (21)$$

Учитывая, что величина коэффициента диффузии сильно зависит от температуры в печи для проведения диффузии, рассчитаем относительное отклонение коэффициента диффузии по формуле

$$\delta D = B_T \cdot \delta T, \quad (22)$$

где $\delta T = \frac{\Delta T}{T}$ – относительная погрешность установки температуры в печи, а $B_T = \frac{dD}{dT} \frac{T}{D}$ – относительный коэффициент влияния температуры на изменение коэффициента диффузии.

Используя формулу (17) рассчитаем значение B_T :

$$B_T = \frac{dD}{dT} \frac{T}{D} = \frac{W_a}{kT^2} e^{-\frac{W_a}{kT}} T e^{\frac{W_a}{kT}} = \frac{W_a}{kT}. \quad (23)$$

Следовательно, относительная погрешность коэффициента диффузии зависит от точности установки температуры в печи согласно выражению:

$$\delta D = \frac{W_a}{kT} \delta T, \quad (24)$$

а относительная погрешность глубины залегания p - n перехода равна:

$$\delta L_0 = \frac{W_a}{2kT} \delta T. \quad (25)$$

Порядок выполнения работы

1. Из таблицы (1) по заданию преподавателя выбрать тип легирующей примеси, значение $N_{\text{п}}$ и температуры $T_{\text{р}}$ максимальной растворимости (температуру брать в градусах Кельвина).

2. Исследовать процессы диффузии из неограниченного источника. Для этого по формуле (4) рассчитать и построить семейство графиков концентрационных профилей примеси $N(x)$ для фиксированной температуры $T_{\text{р}}$, К и времён диффузии **10, 100, 1000 и 10000 с**. Значение коэффициента диффузии D рассчитать по формуле (17). Графики строить в координатах **$\lg N=f(x)$** .

3. Задавшись уровнем исходного легирования полупроводника $N_0=10^{22} \text{ м}^{-3}$, по формуле (7) рассчитать для каждого указанного в п.2 времени диффузии глубину залегания p - n перехода, L_0 . Построить график зависимости залегания глубины p - n перехода, $L_0 = f(t_0)$ для диапазона **$t = 10 \dots 1000 \text{ с}$** . Убедиться, что с увеличением времени диффузии глубина залегания p - n перехода увеличивается.

4. По формуле (10) рассчитать коэффициент N_{∞} максимальной растворимости примеси (значение теплоты растворения W_p принять равной энергии активации диффузии, W_a , приведённой в таблице 2). Затем по формуле (9) рассчитать температурную зависимость и построить график зависимости растворимости примеси в координатах $\lg N = f(1/T)$ в диапазоне температур

T_p 0 - 800° С.

5. Исследовать процессы диффузии из ограниченного источника. Для этого первоначально по формуле (13) рассчитать дозу легирования Q для одного из времени загонки в диапазоне $t_3 = 10 \dots 60$ с (подбирается индивидуально). Подставив полученное значение Q в выражение (14) рассчитать и построить семейство графиков концентрационных профилей примеси $N(x)$ для фиксированной температуры T_p и времён диффузии 10, 100, 1000 и 10000 с. Графики строить в координатах $\lg N = f(x)$.

6. Задавшись уровнем исходного легирования полупроводника $N_0 = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ по формуле (16) рассчитать для каждого указанного в п. 5 времени диффузии глубину залегания p - n перехода, L_0 . Построить график зависимости залегания глубины p - n перехода, $L_0 = f(t_0)$ для диапазона $t = 10 \dots 1000$ с. Убедиться, что с увеличением времени диффузии глубина залегания p - n перехода увеличивается.

7. Исследовать температурную зависимость коэффициента диффузии исследуемой примеси $D = f(T)$. Для этого по формуле (18) рассчитать и построить графики зависимости в координатах $\lg D = f(1/T)$ в диапазоне температур от T_p от 0 до 800° С (температуру брать в градусах Кельвина). Убедиться, что значение коэффициента диффузии убывает с ростом температуры.

8. Исследовать температурную погрешность коэффициента диффузии. Для этого по формуле (25) рассчитать относительную погрешность δL_0 глубины залегания p - n перехода в диапазоне погрешности температуры δT от 0,05 до 1%. Значение температуры диффузии принять равной T_p , К. Построить график зависимости $\delta L_0 = f(\delta T)$.

Содержание отчета

1. Название и цель работы.
2. Расчётные формулы.
3. Графики зависимостей $\lg N = f(x)$, $L_0 = f(t_0)$, $\lg N = f(1/T)$, $\lg D = f(1/T)$, $\delta L_0 = f(\delta T)$. Рисунки нумеруются 1, 2 и т.д.
4. Выводы по результатам работы.

Контрольные вопросы

1. Объясните технологический процесс проведения диффузии.
2. Объясните модель, описывающую процесс диффузии примесных атомов в кристалле.
3. Объясните основные закономерности процессов диффузии.
4. Что такое диффузия из ограниченного и неограниченного источников?
5. Как рассчитать глубину залегания p - n -перехода при известных режимах технологического процесса?
6. От чего зависит погрешность глубины залегания p - n перехода ?

Литература

1. Черняев, В. Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА /В. Н. Черняев. – М.: Высш. шк., 1987. – 376 с. [с. 125-131].
2. Смирнов, В. И. Физико-химические основы технологии электронных средств: учебное пособие / В. И. Смирнов. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 112 с. [с. 34-38]. (Электронное издание).
3. Барыбин А.А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 424 с. [с. 261-267].

Варианты работы

№ варианта	№ бригады	Рабочий элемент	Первая часть работы (номера заданий)	Вторая часть работы
1	1	Алюминий	1 - 4	5 - 8
2	2	Бор	1 - 4	5 - 8
3	3	Галлий	1 - 4	5 - 8
4	4	Индий	1 - 4	5 - 8
5	5	Висмут	1 - 4	5 - 8
6	6	Мышьяк	1 - 4	5 - 8
7	7	Сурьма	1 - 4	5 - 8
8	8	Фосфор	1 - 4	5 - 8