

Технологии получения p-n-переходов

1. Получение оксидной пленки.
2. Фотолитография.
3. Диффузионная технология.
4. Метод ионного внедрения (ионной имплантации).
5. Эпитаксия. Эпитаксиально-диффузионная технология.

1. Получение пленки SiO₂.

Для получения pn-переходов нужно сформировать области с различным типом проводимости в строго определенных областях монокристалла. Очевидно, что точную и заранее спланированную локализацию областей можно осуществить, если большую часть поверхности закрыть, а открыть лишь те участки, где будет поступать вносимая примесь. Для этого используют специальный трафарет (маску). Такой маской на поверхности кремния и других п/п пластин чаще всего служит пленка SiO₂.

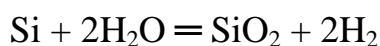
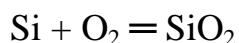
Получение пленки на пластине кремния

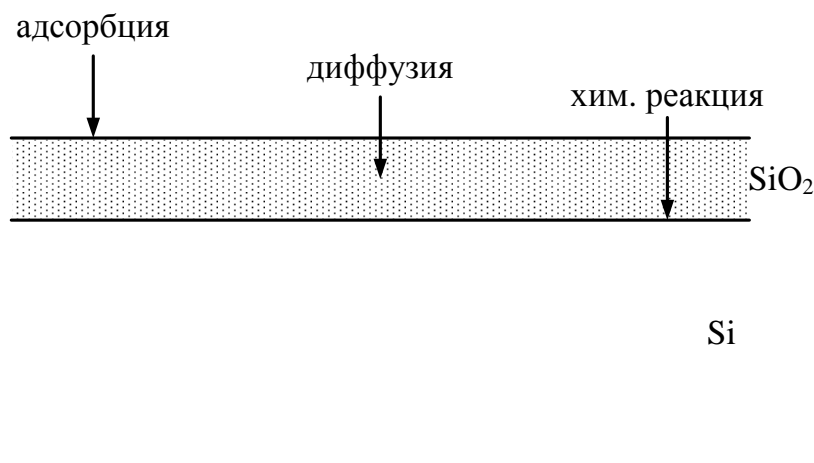
– происходит путем термического окисления пластины. Исходным материалом служит кремниевая пластина с тонким слоем оксида SiO₂. Окисление происходит в 3 стадии при $t = 1000 \dots 1200$ °С.

1) Адсорбция – поверхность тонкой оксидной пленки присоединяет и удерживает частицы окислителя (O₂ или H₂O).

2) Диффузия – сорбированные оксидом частицы окислителя доставляются через слой SiO₂ к поверхности кремния.

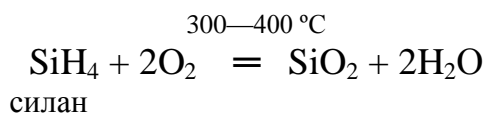
3) Химическая реакция – взаимодействие чистого монокристалла с окислителем:





Получение оксидной пленки на поверхности других п/п

– происходит при разложении силанов или хлоридов:



Таким образом получается *сплошная* защитная пленка на поверхности монокристалла.

2. Фотолитография.

Следующий этап – создание в оксидной пленке окон заданной конфигурации, необходимых для внесения в п/п примесей. Одним из способов является фотолитография (photos – свет + lithos – камень + grapho – пишу) – печатание на камне с помощью светочувствительных материалов (буквально).

Под фотолитографией понимается формирование покрытия с определенной конфигурацией окон из специального светочувствительного материала, нанесенного на поверхность оксидной пленки полупроводниковой пластины, а затем перенесение полученного рисунка с этого покрытия на оксидную пленку. В результате получаем слой из SiO₂ с окнами – так называемую *маску*.

Светочувствительные материалы, используемые в фотолитографии и состоящие из органических светочувствительных соединений, называют *фоторезистами*.

Под действием ультрафиолетового излучения в фоторезисте протекают химические реакции полимеризации (в негативных фоторезистах) или деполи-

меризации (в позитивных). При этом меняется молекулярная масса фоторезиста, его растворимость и устойчивость в кислотах, щелочах и при нагреве.

Сущность фотолитографии

На поверхность пластины окисленного Si наносят тонкую пленку ФР и производят его *экспонирование*, т.е. воздействуют ультрафиолетовым светом через *фотошаблон*.

Фотошаблон – это стеклянная или полимерная пластина (пленка) со специальным покрытием, не пропускающим ультрафиолетовый (УФ) свет. В покрытии сформированы окна.

К фоторезистам предъявляются высокие *требования* по трем направлениям:

1. *Высокая светочувствительность* – время облучения фоторезиста должно быть минимально возможным.

2. *Высокая разрешающая способность (R)*, которую часто определяют по минимальным размерам изображения, получаемого с помощью данного фоторезиста. В технике под этим свойством понимают способность фоторезиста воспроизводить на 1 мм пластины возможно большее количество линий (*l*), разделенных промежутками такой же ширины:

$$R = 1000/2 * l \text{ (лин/мм)}$$

Однако практически *R* примерно вдвое меньше:

- 1) из-за дифракции света (огибание световой волной препятствия),
- 2) вследствие рассеяния света на границах зерен фоторезиста,
- 3) из-за отражения света от поверхности SiO₂ (особенно при неправильно выбранном и слишком большом времени экспонирования).

3. *Высокая кислотостойкость* фоторезиста (его полимеризованных частей).

Фотолитография контактным методом

Основные этапы:

1) *Очистка поверхности пластины* с целью обеспечения высокого сцепления (адгезии) фоторезиста с оксидной пленкой.

Производится химической обработкой в растворах и парах органических веществ (толуол, четыреххлористый углерод и др.)

2) *Нанесение фоторезиста*

Пластину с каплей фоторезиста помещают в центре платформы центрифуги, прижимают с помощью вакуумного присоса и приводят во вращение вместе с платформой. Центробежные силы выравнивают фоторезист на поверхности.

За 20-30 секунд получают слой 0,5 ... 20 мкм в зависимости от числа оборотов центрифуги (500...2000 об/мин) и вязкости фоторезиста.

3) *Первая сушка*

– из нанесенного фоторезиста удаляется растворитель, обеспечивающий ему нужную вязкость. Эта операция производится в печах при $t = 80^{\circ} \div 120^{\circ}\text{C}$ или в камерах инфракрасного облучения.

4) *Совмещение фотошаблона с пластиной и экспонирование УФ.*

5) *Проявление* – удаление не полимеризованных частей фоторезистивного покрытия (в органических жидкостях или щелочах).

6) *Вторая сушка* – для завершения полимеризации ФР, увеличения его кислото-стойкости (10...20 мин при температуре 120 – 180°C).

Фоторезистивная маска готова.

7) *Травление оксидной пленки* через окна в фоторезистивной маске.

8) *Удаление фоторезиста.*

Основной недостаток этого метода заключается в том, что:

1) С течением времени накапливаются царапины и проколы и на фоторезисте, и на фотошаблоне из-за их тесного контакта;

2) минимальные размеры изображения при этом методе не могут быть меньше длины волны света.

Другие способы получения рисунка на п/п кристалле:

1) *Сканированием электронного луча* по заданной ЭВМ программе: луч перемещается по плоскости и выжигает необходимый рисунок.

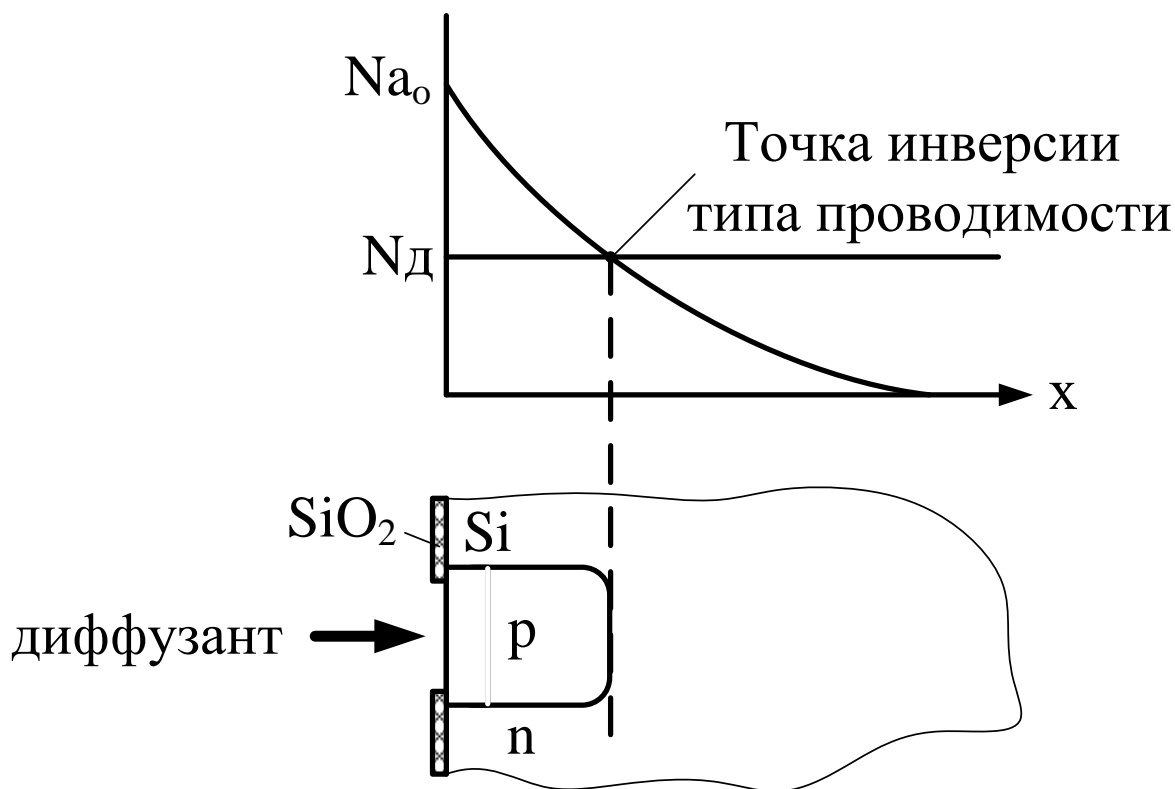
2) *Рентгенолитография* – пластину с *рентгенорезистом* облучают через шаблон рентгеновскими лучами. Шаблоном является тонкая пластина Si: он легко пропускает рентгеновские лучи. Рисунок выполнен в виде золотой пленки.

Этим методом обеспечиваются минимальные размеры рисунка.

3. Диффузионная технология

Целью проведения диффузии является внедрение атомов легирующего элемента в кристаллическую решетку полупроводника для образования области с противоположным по отношению к исходному материалу типом электропроводности. При этом вновь образованная область оказывается ограниченной рп-переходом. Количество введенной примеси должно быть достаточным для компенсации влияния примеси в исходном материале и для создания избытка примеси, обеспечивающего электропроводность противоположного типа. Значение проводимости диффузионной области определяется концентрацией избыточной (не скомпенсированной) примеси.

Т.к. скорость процесса диффузии очень мала, концентрация введенной примеси монотонно убывает в направлении от поверхности кристалла в глубь. Предположим, имеется кристалл Si n-типа с $N_d = \text{const}$. В него путем диффузии вводится акцепторная примесь, концентрация которой по мере продвижения вглубь кристалла снижается. Точка пересечения графиков концентраций примеси называется *точкой инверсии типа проводимости*.



Размеры диффузионной области на плоскости определяются размерами окна в слое окиси кремния. Из-за того, что диффузия примеси идет и в направлениях, перпендикулярных рассмотренному (x), боковые стенки р-п-перехода всегда расположены под слоем окисла, а размеры диффузионной области оказываются больше размеров окна по всему периметру.

Атом примеси, проникший вглубь кристалла, способен генерировать свободный носитель заряда ($-e$ или $+e$) только в том случае, если он займет место в узле кристаллической решетки. Высокая плотность вакансий в Si является поэтому обязательным условием получения высоколегированных диффузионных областей. Концентрация вакансий при нормальной температуре в исходном материале такова (10^7 см^{-3}), что на каждые $5 \cdot 10^{15}$ атомов Si приходится 1 вакансия. Чтобы увеличить концентрацию вакансий, поднимают температуру до $900 \dots 1200^\circ\text{C}$, при этом концентрация вакансий повышается до 10^{21} см^{-3} (1 вакансия на 50 узлов решетки).

Проникновение примесного атома в кристаллическую решетку может происходить в результате:

- 1) последовательного перемещения по вакантным узлам;

- 2) последовательного перемещения по междоузлиям;
- 3) обмена местами с соседним атомом кремния.

Для того, чтобы был возможен любой из трех элементарных актов перемещения, примесной атом должен обладать достаточной свободной энергией, т.к. его движение происходит в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки. В соответствии с этой энергией, называемой *энергией активации диффузии*, вероятность каждого из трех механизмов перемещения различна. Наиболее вероятен *вакансионный* механизм, у него самая маленькая энергия активации ($3,5 \div 4,3$ эВ).

В качестве источников примеси для диффузии применяют различные соединения легирующего элемента (гидриды, галогениды и др.), обладающие достаточной летучестью и позволяющие обеспечить нужную концентрацию примеси. Их называют *диффузантами*.

Примеры диффузантов: BBr_3 ; PBr_3 ; B_2H_2 ; PH_3 и др.

Таким образом, в результате последовательного и многократного окисления, фотолитографии и диффузии в Si-пластине может быть создано необходимое для создания любого прибора количество p-n-переходов.

Недостатки диффузионной технологии:

- 1) высокая температура процесса приводит к перераспределению примеси в ранее сформированных областях и смещению p-n-переходов;
- 2) наличие боковой диффузии увеличивает площадь отдельных диф. областей и элементов в целом;
- 3) зависимость коэффициента диффузии и растворимости примеси от температуры исключают возможность использования широкого спектра материалов и легирующих элементов.

4. Метод ионного внедрения (ионная имплантация)

При этом методе энергия, необходимая для проникновения примеси вглубь кристалла, сообщается электрическим полем с напряжением до несколь-

ких сотен эВ. Легирующую примесь предварительно ионизируют, а температуру пластины поддерживают на уровне комнатной.

Избирательность легирования, т.е. получение рисунка обеспечивается либо сканированием острогофокусированного ионного пучка по заданной программе, либо перемещением широкого (ленточного) пучка по предварительно маскированной поверхности пластины. Как и при термической диффузии, инвертирование типа электропроводности достигается за счет внедрения примеси с избыточной концентрацией по отношению к исходной.

Проникая в кристаллическую решетку исходного полупроводника, ионизированный атом примеси постепенно теряет энергию, что в основном обусловлено взаимодействием с электронами (*электронное торможение*) и упругим соударением атомов исходного полупроводника и примеси (*ядерное торможение*). В результате столкновения с атомом исходного полупроводника, расположенным в узле кристаллической решетки, ион примеси способен сместить его в междоузлие. Смещенный атом, в свою очередь, может вызвать каскад смещений, создавая дефекты. Поскольку пороговая энергия смещения атомов в междоузлие составляет примерно 14 эВ, одиночный ион примеси с энергией в несколько десятков кэВ может создать на своем пути несколько тысяч подобных дефектов. Таким образом, по пути движения возникают области с нарушенной структурой – *кластеры* (5÷10 нм). При больших дозах легирования кластеры смыкаются в *аморфные области*. Такие области нуждаются в рекристаллизации, которая производится путем *отжига* при температуре чуть выше 600 ÷ 700°С в течение 15-20 мин.

При нагреве пластины повышается энергия как атомов примеси, так и атомов исходного полупроводника, поэтому при отжиге протекают два конкурирующих процесса:

- 1) диффузия атомов примеси к вакансиям и
- 2) само-диффузия атомов исходного полупроводника, также завершающаяся заполнением узлов кристаллической решетки.

Достоинства метода ионного внедрения:

- 1) позволяет точно и воспроизводимо дозировать внедряемую примесь за счет контроля ионного потока и времени облучения;
- 2) позволяет получать высокую точность глубины залегания рп-переходов (до 0,02 мкм);
- 3) происходит быстро;
- 4) возможно создание любых профилей распределения за счет ступенчатого легирования путем изменения энергии и (или) рода легирующего элемента.

Недостатки:

- 1) необходим отжиг пластин для восстановления нарушенной структуры и для перевода примеси в активное состояние;
- 2) сложность оборудования;
- 3) обработка пластин больших диаметров затруднена из-за расфокусировки при больших отклонениях луча.

Эпитаксия. Эпитаксиально-диффузионная технология.

Термин «эпитаксия» был введен в техническую литературу более 50 лет назад для обозначения *ориентированного наращивания* монокристаллического слоя на монокристаллическую пластину.

Сущность эпитаксии сводится к тому, что окружающее пластину пространство выделяет атомы кремния, которые попадают на поверхность пластины и перемещаются по ней до тех пор, пока не займут наиболее упорядоченное положение и не станут частью растущей таким образом пленки. При правильно подобранных условиях (температура, влияние процесса, скорость подачи атомов Si к поверхности пластины и др.) пленка получается монокристаллической.

Практическое значение имеет случай, когда легированная эпитаксиальная пленка выращивается на легированной пластине, т.е. когда одновременно с атомами кремния в росте кристалла участвуют и атомы легирующего элемента.

При различных типах примеси в пластине и в выращиваемой пленке на границе их раздела образуется рп-переход.

Таким образом, тонкий эпитаксиальный слой ($2\div 10$ мкм) содержит элементы интегральной микросхемы, а подложка (исходная пластина кремния) толщиной примерно 50 мкм играет конструкционную роль.

Как самостоятельный процесс в технологии производства микросхем эпитаксия оформилась в конце 60-х – начале 70-х гг. двадцатого столетия. Благодаря применению эпитаксиального наращивания выход качественных интегральных схем увеличился с $1\div 5\%$ в 1962г. до $30\dots 50\%$ в 1965г. Сейчас – до 98%.

В зависимости от агрегатного состояния источников атомов полупроводника и примеси для растущей пленки, различают эпитаксию из газовой, жидкой и твердой фаз. Промышленное применение нашли газофазная (ГФЭ) и жидкофазная (ЖФЭ) эпитаксии. ЖФЭ применяют для создания структур на основе сплошных полупроводников (на основе арсенида галлия GaAs, например). Для кремниевых структур используют ГФЭ.

При ГФЭ атомы Si и примеси выделяются на пластине в результате химических реакций из соединений кремния и легирующего элемента. Для совершенства структуры важно, чтобы в достройке решетки участвовали одиночные атомы, а не их группы (агломераты), предварительно объединившиеся в газовой фазе. Характер химических реакций, следовательно, должен быть гетерогенный, т.е. выделение атомов кремния и примеси должно происходить непосредственно на пластине, а не в газовой фазе.

Исходные реагенты должны быть подобраны так, чтобы молекулы побочных продуктов реакции при заданной температуре легко десорбировались с поверхности пластины, не загрязняя её. Другими словами, энергия связи этих молекул с поверхностью пластины должна быть существенно ниже их свободной энергии.

Из-за нарушения непрерывности решетка на поверхности пластины обладает избытком свободных связей и действует ориентирующим образом на ато-

мы, конденсируемые из газовой фазы. Вероятность того, что атом займет наивыгоднейшее ориентированное положение, соответствующее минимуму свободной энергии, возрастает с повышением подвижности атомов, т.е. температуры. При высокой плотности адсорбированных атомов на поверхности пластины подвижность их снижается вследствие взаимодействия. Отсюда следует, что более совершенную структуру при прочих равных условиях можно получить при невысоких скоростях роста пленки.

Существенный вклад в несовершенство структуры эпитаксиального слоя вносит поверхность пластины. Дислокации, выходящие на поверхность пластины, наследуются растущим слоем. Дислокации и дефекты упаковки зарождаются также из-за того, что на границе раздела «пластина-растущий слой» имеются царапины и другие механические нарушения решетки из-за загрязнения и деформации. Дефекты упаковки при этом способны развиваться по мере роста пленки и смыкаться друг с другом.

Таким образом, основные условия, обеспечивающие совершенство структуры эпитаксиального слоя, следующие:

1) химические реакции выделения атомов Si и примеси должны быть гетерогенными, исключая образование агломератов;

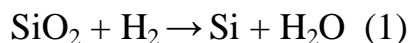
2) необходимы высокая температура пластины и ограниченная скорость осаждения атомов, обеспечивающие высокую подвижность адсорбированных атомов на пластине;

3) с поверхности пластины должны быть устранены механические повреждения и различного рода загрязнения.

Для выделения Si из его соединений используют 2 типа реакций: восстановление и пиролизное разложение.

Наращивание эпитаксиального слоя при реакции восстановления

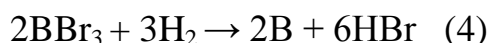
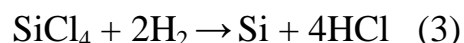
1) с пластин кремния удаляют оксид, нагревая их в потоке водорода при температуре 1200...1290 °C:



2) по истечении 5...20 мин. В поток H_2 добавляют обезвоженный HCl и при той же температуре стравливают нарушенный слой, от которого трудно избавиться при шлифовке, полировке:



3) после стравливания слоя кремния к пластине начинают подавать $SiCl_4$ и BBr_3 вместе с H_2 . Эти вещества адсорбируются на поверхности пластины и вступают в хим. взаимодействие:

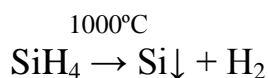


Очевидно, что (2) и (3) – это одна и та же реакция, но идущая в противоположных направлениях, т.к. условия разные: (2) идет при избытке HCl ; (3) – при избытке H_2 .

Выделяющийся в результате реакции (4) бор встраивается в кристаллическую решетку и создает дырочную проводимость.

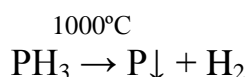
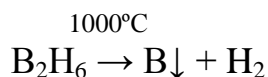
В настоящее время удается наращивать эпитаксиальные слои n- и p-типа с концентрацией примесей $5 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует удельным сопротивлениям $0,001 \dots 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Для пиролизического разложения применяют силан SiH_4 :



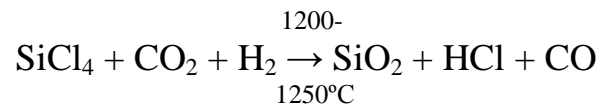
Особенностью силана является его способность воспламеняться на воздухе, поэтому его нужно вводить в установку с H_2 . Наличие H_2 предохраняет силан и от разложения в газовой фазе, что обеспечивает гетерогенный характер реакции и улучшает качество эпитаксиальной пленки.

Введение примеси обеспечивается разложением диборана (B_2H_6) или фосфина (PH_3):



Изготовленную тем или иным методом эпитаксиальную пленку необходимо закрыть слоем оксида. Это даст возможность:

- 1) защиты от повреждений и влияния окружающей среды;
- 2) полученная структура пригодна для дальнейшей фотолитографии и диффузии. Одной из типичных реакций формирования оксида может быть:



Пленка оксида наращивается со скоростью 0,1 мкм/мин.

Такой вид технологии называется *эпитаксиально-диффузионной*.