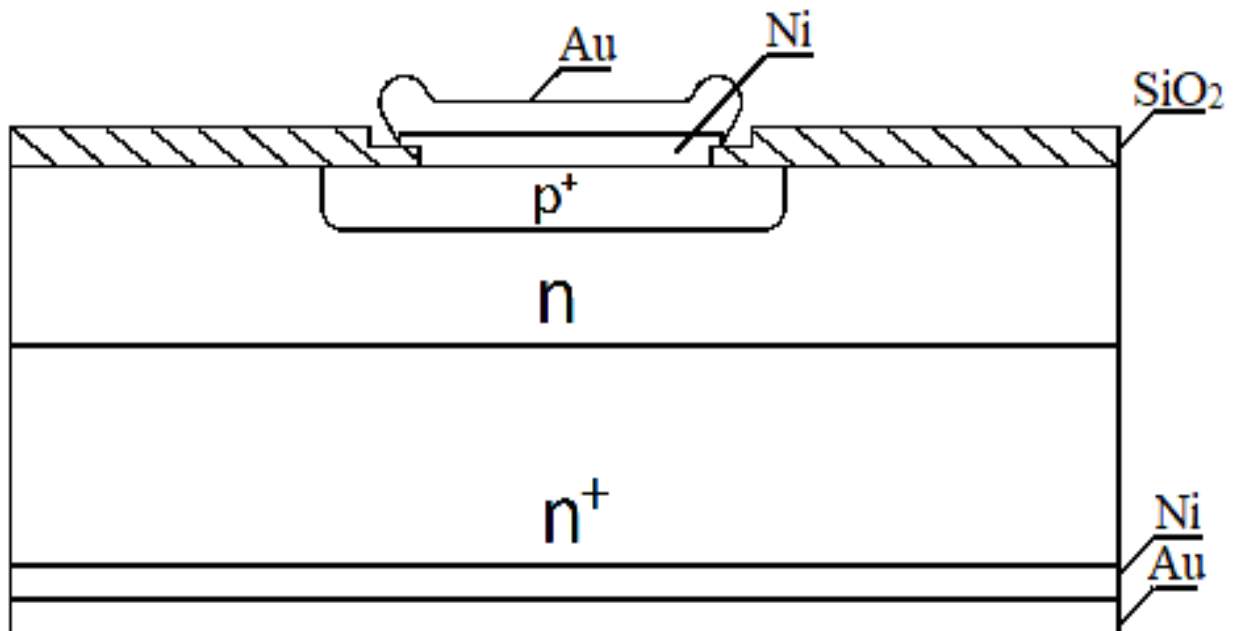


**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ПРОЦЕСІВ У ВИРОБНИЦТВІ СТРУКТУР  
КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ І СОНЯЧНИХ  
ЕЛЕМЕНТІВ**



**Навчальний посібник**

**Міністерство освіти і науки України  
Херсонський державний аграрно-економічний університет**

**Литвиненко В.М.**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ПРОЦЕСІВ У ВИРОБНИЦТВІ СТРУКТУР  
КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ І СОНЯЧНИХ  
ЕЛЕМЕНТІВ**

**Навчальний посібник для здобувачів вищої освіти**

**Херсон 2024**

УДК 621.328(076.5)

Л 64

*Рекомендовано*

*Вченою радою Херсонського державного аграрно-економічного університету як навчальний посібник для підготовки здобувачів ступеня вищої освіти «Бакалавр», які навчаються за спеціальністю 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» (Протокол №8 від 30 травня 2024 р.)*

*Рецензенти:*

**Голощاپов Сергій Степанович** - кандидат технічних наук, доцент кафедри експлуатації суднового електрообладнання і засобів автоматизації Херсонської державної морської академії.

**Яценко Володимир Миколайович** – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри землеустрою, геодезії та кадастру Херсонського державного аграрно-економічного університету.

**Литвиненко В.М.**

**Л 64** Дослідження технологічних процесів у виробництві структур кремнієвих діодів і сонячних елементів / В.М. Литвиненко. Херсон: ФОП Вишемирський В.С., 2024. 128с., 37 іл.

У навчальному посібнику розглянуті основні технологічні методи виготовлення структур кремнієвих діодів та сонячних елементів. Проаналізовано основні технологічні операції виготовлення діодних структур. Проведено дослідження технологічних операцій та процесів: отримання р - п переходів за допомогою термодифузії при виготовленні структур кремнієвих діодів та сонячних елементів, дифузійні процеси в кремнії при відпалі плівки нікелю, процес дифузії бору в кремній з твердого джерела В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в вакуумі. В роботі проведено аналіз основних видів структурних дефектів в кремнії та методів гетерування для їх ліквідації. Наведені конкретні приклади використання гетерування за допомогою плівок халькогенідних стеклок з метою зниження рівня зворотних струмів кремнієвих діодів та підвищення відсотка придатних приладів.

Навчальний посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка. Посібник може бути корисним для науково-педагогічних працівників навчальних закладів вищої освіти за відповідною спеціальністю.

**УДК 621.328(076.5)**

ISBN 978-617-8187-24-8 (електронне видання)

© Литвиненко В.М., 2024  
© Херсонський державний  
аграрно-економічний університет, 2024  
© ФОП Вишемирський В.С., 2024

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ</b>	
<b>КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ.....</b>	<b>7</b>
1.1. Сплавна технологія отримання кремнієвих діодів.....	7
1.2. Планарна технологія одержання р-n переходу.....	10
1.3. Планарно- епітаксіальна технологія виготовлення кремнієвих діодів.....	12
1.4. Планарно - епітаксіальна технологія виготовлення діодів Шоттки з охоронним кільцем.....	15
1.5. Мезапланарна та ізопланарна технологія.....	21
1.5.1. Мезапланарна технологія виготовлення діодів НВЧ діапазону.....	21
1.5.2. Ізопланарна технологія виготовлення діодів Шоттки....	24
<b>РОЗДІЛ 2. ДЕФЕКТИ В КРЕМНІЇ, ЇХ ВПЛИВ НА ПАРАМЕТРИ</b>	
<b>Р - N ПЕРЕХОДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ.....</b>	<b>31</b>
2.1. Основні види структурно-домішкових дефектів в кремнії та їх вплив на зворотні характеристики діодів.....	31
2.2. Методи гетерування структурно-домішкових дефектів в кремнії.....	36
<b>РОЗДІЛ 3. ОСНОВНІ МЕТОДИ ДИФУЗІЇ ДОМІШОК В КРЕМНІЇ..</b>	<b>44</b>
3.1. Фізичні основи дифузії.....	44
3.1.1. Механізми дифузії в напівпровідниках.....	44
3.1.2. Розподіл домішок у процесі дифузії.....	48
3.2. Технологічні основи дифузії домішок в кремній та використовувані дифузанти.....	52
3.2.1. Технологічний процес дифузії домішок в кремній з використанням рідких джерел.....	52
3.2.2. Технологія дифузійного легування кремнію з	

використання твердих джерел домішок.....	55
3.2.3. Технологія легування кремнію з використанням газоподібних дифузантив.....	62
3.2.4. Дифузійне легування кремнію з поверхневих джерел дифузії домішок.....	64
<b>РОЗДІЛ 4. ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ КРЕМНІЄВИХ ФЕП ЗА РАХУНОК ОПТИМІЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ.....</b>	<b>72</b>
4.1. Технологічні основи виробництва кремнієвих ФЕП.....	73
4.2. Розробка дифузійних джерел бору і фосфору для отримання p <sup>+</sup> - n і n <sup>+</sup> - p структур сонячних елементів на Si.....	80
4.3. Оптимізація процесу хімічного текстурування у технології кремнієвих ФЕП.....	84
<b>РОЗДІЛ 5. ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ БОРУ В КРЕМНІЙ З ТВЕРДОГО ДЖЕРЕЛА В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ВАКУУМІ...</b>	<b>89</b>
<b>РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ЯВИЩ В СТРУКТУРАХ КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ ПРИ ВІДПАЛІ ПЛІВКИ НІКЕЛЮ.....</b>	<b>97</b>
6.1. Зростання силіцидів нікелю в ізотермічних умовах.....	97
6.2. Зростання силіцидів нікелю в неізотермічних умовах...	102
<b>РОЗДІЛ 7. ВПЛИВ ГЕТЕРУВАННЯ ДОМІШОК ЗА ДОПОМОГОЮ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ СИСТЕМ GE-AS(SB)-SE, AS-S-I І AS-SE НА ЗВОРОТНІ СТРУМИ ДІОДІВ.....</b>	<b>115</b>
7.1. Розробка низькотемпературних методів гетерування домішок за допомогою плівок халькогенідних стекол.....	116
7.2. Підвищення надійності діодів при використанні плівок склоподібних халькогенідів.....	119

7.3. Травник для халькогенідних стекол.....	122
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>127</b>

## ВСТУП

Кремній являється основним, базовим матеріалом електроніки. З використанням кремнію виготовляється близько 95% усіх напівпровідникових приладів. Властивості напівпровідникових матеріалів і структур на їх основі визначаються наявністю в них домішок і структурної недосконалості. Небажані домішки і дефекти можуть з'являтися в кристалах не лише на стадії отримання матеріалів, але і в технологічних процесах виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем на їх основі. Вплив структурних дефектів і домішок, в першу чергу, позначається на зворотній гілці вольт-амперної характеристики (ВАХ) діода, тому що зворотні струми відносно малі. У сучасній технології виробництва напівпровідникових діодів для ліквідації структурних дефектів в активних областей приладів застосовують ефективні методи гетерування. Гетерування – це процес витягування домішок з активних областей р - n структур в області їх стоку. Областями стоку можуть служити, наприклад, ділянки скупчення дефектів, введені в кристал спеціальними способами.

Однією з основних технологічних операцій у виробництві кремнієвих діодів і сонячних елементів являється термодифузія. Від якості проведення цієї технологічної операції залежить якість електричних параметрів р - n структур. Також важливою технологічною операцією у виробництві кремнієвих діодів і сонячних елементів являється формування омичних контактів. Як показала практика, ця технологічна операція при неякісному її виконанні може негативно вплинути на зворотню гілку ВАХ діода.

Найбільше поширення у світі отримали сонячні батареї, виготовлені на основі кремнію. Матеріал кремній дешевий, але технологія виробництва сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію досить складна, тривала і енергоємна. Для підвищення ефективності виробництва і розширення сфери використання кремнієвих сонячних елементів потрібне подальше вдосконалення технології їх отримання.

У навчальному посібнику розглянуті основні технологічні методи виготовлення р - n структур кремнієвих діодів та сонячних елементів. Проведено дослідження наступних технологічних операцій: отримання р - n структур за допомогою термодифузії при виготовленні кремнієвих діодів та сонячних елементів, дифузійні процеси, що супроводжують зростання силіцидів нікелю в кремнії при відпалі плівки нікелю, дифузію бору в кремній з твердого джерела  $B_2O_3$  в вакуумі. В роботі розглянуті основні види структурних дефектів в кремнії та методи гетерування, що використовуються з метою ліквідації дефектів. Наведені конкретні приклади використання процесів гетерування при використанні плівок халькогенідних стеклок з метою зниження рівня зворотних струмів кремнієвих діодів та підвищення відсотка придатних приладів.

У першому розділі проведено аналіз основних технологічних методів виготовлення кремнієвих діодів. Розглянуто технологічні маршрути виготовлення напівпровідникових діодів за сплавною, планарною, планарно-епітаксіальною, мезапланарно-епітаксіальною і ізопланарно-епітаксіальною

технологіями. Проаналізовано основні технологічні операції виготовлення кремнієвих p - n структур.

Другий розділ присвячений аналізу літературних даних про основні види структурних дефектів в кремнії і методам їх гетерування. Розглянуті причини зародження дефектів, їх електрична активність і вплив на зворотні характеристики діодів. Розглянуті різні методи гетерування структурних дефектів і домішок в кремнії, особливості їх застосування і технологічні режими реалізації. Проведено аналіз достоїнств і недоліків методів гетерування і, у зв'язку з цим, можливості їх застосування в технології виготовлення конкретних видів кремнієвих діодів.

У третьому розділі проаналізовано основні методи дифузії домішок в кремнії. Розглянуто фізичні основи дифузії та наведені механізми дифузії в напівпровідниках. Проведено аналіз технологічних процесів дифузії домішок в кремнії з використанням твердих, рідинних та газоподібних джерел дифузії.

Четвертий розділ присвячений оптимізації технологічних процесів виготовлення структур кремнієвих сонячних елементів. Докладно розглянуто технологічні основи виробництва кремнієвих ФЕП. Представлені експериментальні результати розробки оптимальних технологічних процесів дифузії бору і фосфору для отримання p<sup>+</sup>- n і n<sup>+</sup>- p структур сонячних елементів на Si та хімічного текстурування поверхні сонячних елементів з метою підвищення їх ККД.

У п'ятому розділі розглянуто модернізацію технологічного процесу дифузії бору в кремнії з твердого джерела домішки В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Наведені експериментальні результати по використанню модернізованого процесу дифузії бору в кремнії з твердого джерела домішки В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> у виробництві кремнієвих діодів.

Шостий розділ присвячений побудові математичних моделей росту силіцидів нікелю в ізотермічних та неізотермічних умовах, які адекватно відображають кінетику зростання силіцидів нікелю у відповідних температурних режимах. Показано, що в умовах реального виробництва зростання силіцидів нікелю завжди відбувається в неізотермічних умовах.

У сьомому розділі наведені експериментальні результати по використанню плівок халькогенідних стеклок для гетерування неконтрольованих домішок на поверхні кремнієвих p – n структур. Використання плівок халькогенідних стеклок систем Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub>, Ge<sub>28</sub>Sb<sub>12</sub>Se<sub>60</sub> і As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> в якості гетера дає можливість суттєво знизити рівень зворотних струмів кремнієвих діодів і підвищити відсоток придатних діодів.

Навчальний посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за освітньо-професійною програмою «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» зі спеціальності 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка. Автор сподівається, що наведений матеріал допоможе студентам краще засвоїти курс дисципліни «Основи електроніки». Посібник може бути корисним для науково-педагогічних працівників навчальних закладів вищої освіти за відповідною спеціальністю.



# РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ

## 1.1. Сплавна технологія отримання кремнієвих діодів

Отримання переходів сплавним методом засновано на взаємодії і розподілі домішок між твердою і рідинною фазами при кристалізації напівпровідника із сплаву метал-напівпровідник. Вибір металів для одержання переходів на кремнії методом сплаву обмежений. Небагато металів дають з кремнієм евтектичні сплави. Такими металами являються алюміній, золото і олово. Сплав алюміній-кремній утворює евтектику при температурі  $577^{\circ}\text{C}$ ; при цьому він складається із 11,7% атомів кремнію і 88% атомів алюмінію. При такому співвідношенні відбувається глибоке вплавлення алюмінію в кремній. Таке ж глибоке проплавлення дає золото (евтектика з кремнієм утворюється при температурі  $370^{\circ}\text{C}$ ; при цьому розчинається 69 атомних відсотків кремнію)

По іншому себе веде сплав олово-кремній. При температурі евтектики біля  $232^{\circ}\text{C}$  сплав складається із 0,1% кремнію і 99% олова, і, як слідство, треба невелика кількість кремнію щоб наситити кількість рідкого олова, яку маємо. Це означає, що розчинення кремнію розпочалося в якій-небудь точці під оловом, то його може оказатися достатньо, щоб встановилась рівновага і в подальшому розчинення кремнію не відбувалось. У результаті має місце часткове вплавлення з великою кількістю «лисин», тобто маємо багато місць, що не сплавилися. У зв'язку з цим при вплавленні олова необхідна ретельна обробка поверхні кремнію, а сам кремній повинен мати мінімум дислокацій.

Розглянемо технологічні принципи одержання сплавного переходу на основі сплаву алюміній-кремній. Невелика пігулка алюмінію поміщається на поверхню пластини кремнію n- типу, що має орієнтацію  $\langle 111 \rangle$ . Потім пластину з пігулкою нагрівають до температури дещо нижче температури плавлення алюмінію, але достатньої для утворення евтектики Al - Si (приблизно  $580^{\circ}\text{C}$ ), внаслідок чого утворюється невелика область розплаву Al - Si. При охолодженні на межі розплаву кристалізується тонкий шар кремнію, сильно

легований алюмінієм, тобто шар з провідністю р- типу ( $p^+$ ) на кристалі n- типу (рис. 1.1).

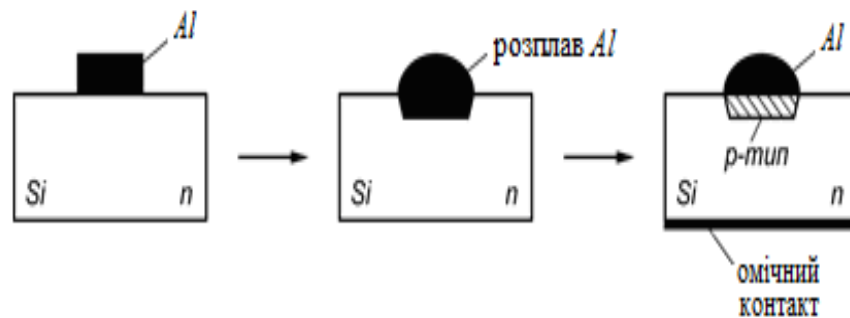


Рис. 1.1. Схема виготовлення сплавного переходу

Верхня частина алюмінієвої пігулки використовується як омичний контакт до області р- типу. На зворотну поверхню кристала напилюють сплав золото-сурма, що містить близько 0,1 % сурми, і вплавляють його при температурі близько  $400^{\circ}\text{C}$  для створення невідправляючого омичного контакту з кремнієм n- типу.

Процес сплаву пов'язаний з деякими труднощами, що полягають у встановленні оптимального режиму сплаву елементів і подальшої швидкості охолодження їх. Якщо режим сплаву буде підібраний неправильно, то отримаємо неякісний р - n перехід. Режим сплаву характеризується температурою і часом процесу. Практично режим сплаву встановлюється експериментально для кожного конкретного приладу (твердої схеми). Також експериментально підбирають і швидкість охолодження розплаву. Усе це робить метод сплаву досить-таки складним.

## 1.2. Планарна технологія одержання р-n переходу

Планарна технологія, планарний процес (англ. planar, від латів. planus - плоский, рівний), спочатку - сукупність технологічних операцій, що проводяться для отримання напівпровідникових приладів з електронно-

дірковими переходами, межі яких виходять на одну і ту ж плоску поверхню напівпровідникових пластин і знаходяться під шаром захисного діелектричного покриття; у сучасному, ширшому сенсі - сукупність технологічних операцій, що проводяться для отримання практично будь-яких напівпровідникових приладів і інтегральних схем, у тому числі і таких, у яких межі електронно-діркових переходів не виходять на одну плоску поверхню. Терміни "планарна технологія". і "планарний прилад" з'явилися в 1959, коли американською фірмою "Ферчайлд" (Fairchild) були створені перші планарні кремнієві транзистори.

Особливістю планарної технології є те, що після завершення кожної технологічної операції, відновлюється плоска (планарна) форма поверхні пластини, що дозволяє створювати достатньо складну структуру, використовуючи обмежений набір технологічних операцій. Планарна технологія забезпечує можливість одночасного виготовлення в єдиному технологічному процесі (інтеграцію) великої кількості дискретних напівпровідникових приладів чи інтегральних мікросхем на одній підкладці, що дозволяє суттєво знизити їх вартість. Також у випадку виготовлення на одній пластині ідентичних приладів параметри всіх приладів виявляються близькими. Обмеженою є тільки площа підкладки, тому діаметр підкладки намагаються збільшити.

Основа планарної технології складає метод фотолітографії. Послідовність операцій для отримання його представлена на рис. 1.2.

На початковій напівпровідниковій пластині кремнію n- типу отримують плівку оксиду  $\text{SiO}_2$  методом термічного окислення, яку потім покривають шаром світлочутливої речовини - фоторезисту (рис. 1.2, а). Після цього поверхня через спеціальну маску (фотошаблон) засвічується ультрафіолетовим світлом (рис. 1.2, б). Потім шар фоторезисту проявляється за допомогою спеціальних проявників. При цьому опромінені ділянки фоторезисту задублюються і переходять в нерозчинний стан, а неопромінені розчиняються (при використанні негативного фоторезисту).

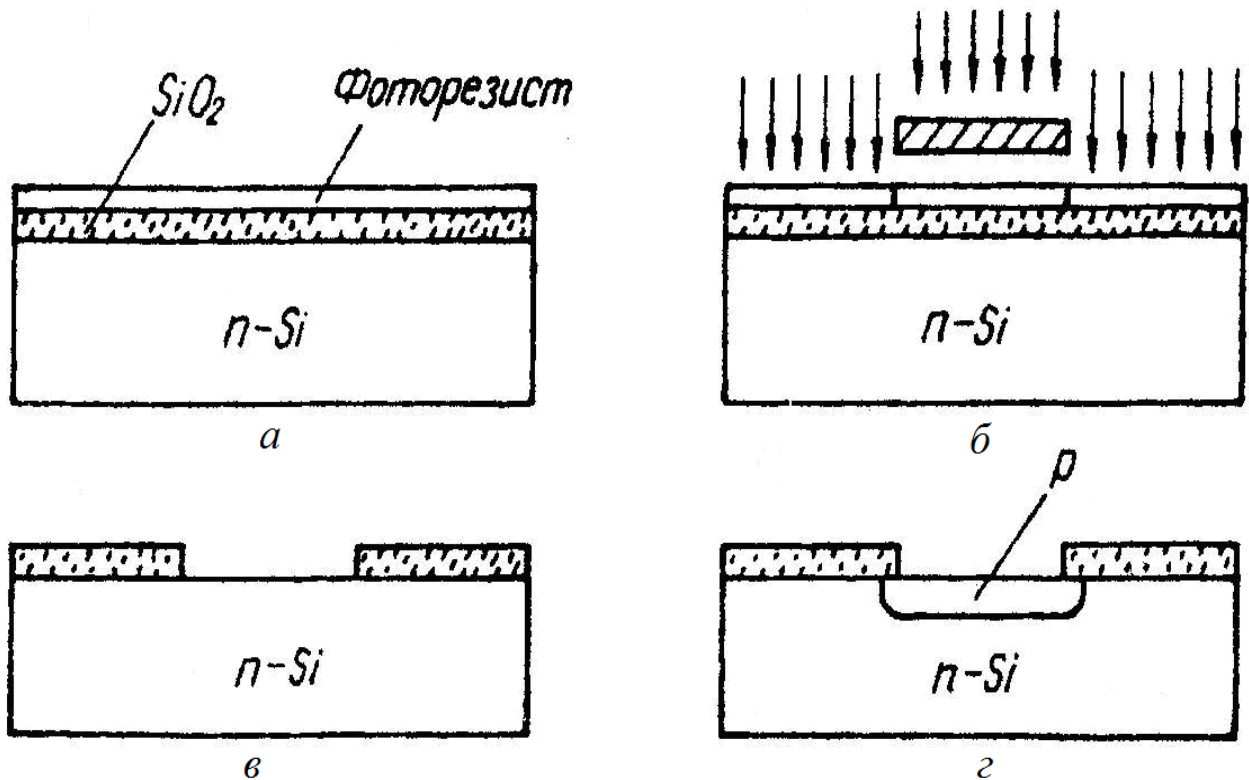


Рис. 1.2. Послідовність операцій планарної технології : а - окислення, нанесення фоторезисту; б - засвічування; в - розкриття вікон; г - локальна дифузія

Далі здійснюється травлення плівки оксиду, і одержуємо "вікно" для дифузії домішок. Після цього за допомогою спеціального хімічного реактиву видаляють шар фоторезисту (рис. 1.2, в). Через "вікно", що утворилося за допомогою фотолітографії, проводять локальну дифузію домішок в початкову пластину кремнію і отримують р - n- перехід (рис. 1.2, г). Після цього через спеціальну маску наносять виведення у вигляді металевих шарів.

У міру свого розвитку планарна технологія включила ряд нових процесів. В якості матеріалу захисних плівок використовують не лише  $\text{SiO}_2$ , але і нітрид кремнію, оксинітрид кремнію та інші речовини. Для їх створення застосовують піроліз, реактивне розпилення кремнію у кисневому середовищі і інші процеси. Для селективного видалення захисної діелектричної плівки, окрім звичайної оптичної фотолітографії, застосовується обробка електронним променем (електронно-літографія). Для легування кремнію, окрім дифузії, використовують іонне впровадження донорних і акцепторних домішок.

### 1.3. Планарно- епітаксіальна технологія виготовлення кремнієвих діодів

Базовою технологією виготовлення кремнієвих діодів в наш час є планарно - епітаксіальна технологія, відповідно до якої виготовляються випрямні діоди, стабілітрони, імпульсні і НВЧ-діоди та ін. Планарно – епітаксіальна технологія є модифікацією планарної технології. Річ у тому, що планарний процес мав істотний недолік, який не дозволяв виготовити потужні напівпровідникові прилади (діоди, транзистори) із-за високого опору області колектора (транзистори) і області бази (діоди). Зазвичай активні області напівпровідникових приладів формуються в неглибокій області біля робочої поверхні, інша частина напівпровідникової пластини виконує лише конструктивну роль, оскільки маніпулювати в процесі виробництва з тонкими крихкими пластинами практично неможливо.

Епітаксія з'явилася як результат пошуку шляхів зменшення паразитного опору частини напівпровідникової пластини, незайнятої активними елементами. Отримати неоднорідний розподіл питомого опору в напівпровідникових пластинах так, щоб їх основна товща була низькоомною, звичайними методами практично неможливо. Епітаксія дозволяє нарощувати високоомні напівпровідникові шари на низькоомних пластинах. Низькоомна частина отримуваної епітаксіальної структури грає роль підтримувальної основи; активні області напівпровідникових приладів формуються в епітаксійному шарі з необхідним для електричних параметрів приладів питомим опором. Застосування планарно - епітаксіальної технології дозволяє в порівнянні із звичайною планарною технологією істотно поліпшити параметри напівпровідникових приладів, їх відтворюваність, збільшити відсоток виходу придатних виробів. Наприклад, застосування планарно - епітаксіальної технології у виробництві випрямних діодів дозволило значно підвищити пробивну напругу діодів, а у виробництві варикапів - окрім підвищення напруги пробою ще і істотне поліпшення одного з основних параметрів варикапів - рівня їх добротності.

Відмітною особливістю цього методу є неодноразове повторення однакових по суті технологічних обробок, слідує в порядку: одержання маскуєчих плівок, фотолітографії, легування напівпровідникової пластини.

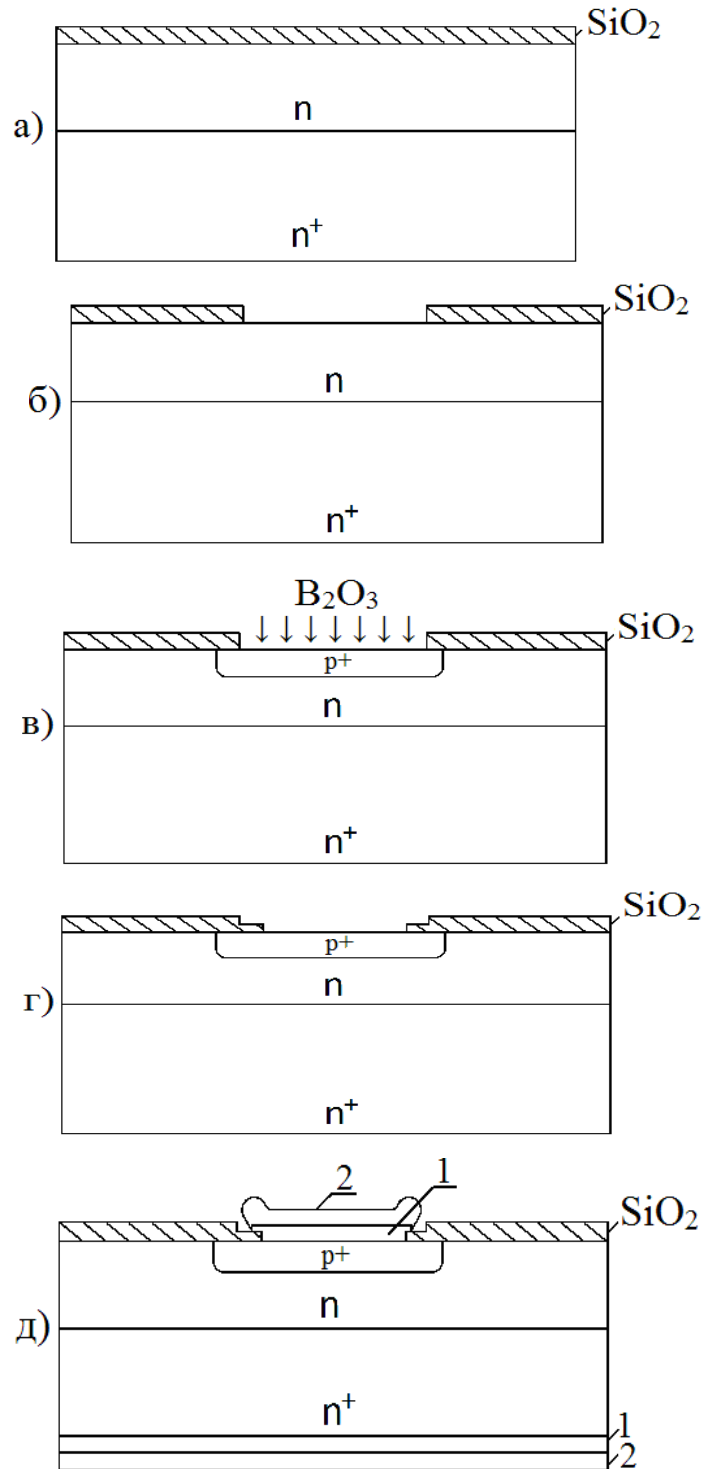


Рис.1.3. Послідовність процесів при виготовленні структури кремнієвого діода за планарно-епітаксіальною технологією:

а – окислення епітаксіальної структури; б – I фотолітографія (по шару  $\text{SiO}_2$ ); в – загонка бору, видалення боросилікатного скла; г – розгонка бору, II фотолітографія (по шару  $\text{SiO}_2$ ); д – шліфування зворотної сторони пластини, осадження плівки нікелю (1) і золота (2) на обидві сторони пластини

Маскуючі плівки і фотолітографія необхідні для формування на поверхні пластин контактних масок, легування необхідне для одержання з допомогою цих масок в близькому до поверхні шарі локальних ділянок з протилежним

типом провідності або з підвищеною у порівнянні з іншою частиною пластини концентрацією домішки. На завершаючому етапі виготовлення планарних структур проводиться металізація (одержання омичних контактів до активних областей діода). Схема планарного процесу приведена на рис. 1.3. Технологічні обробки в наведеній схемі планарного процесу для зручності ілюструються за допомогою розрізу фрагмента (частини) напівпровідникової пластин з одним елементом. На практиці обробці піддаються цілі пластини, і не одна, а партія пластин. На кожній пластині формуються елементи не одного, а безлічі майбутніх кристалів діода, тобто планарно-епітаксійна технологія є методом групової обробки пластин.

#### **1.4. Планарно - епітаксiальна технологія виготовлення діодів Шотткі з охоронним кільцем**

Для діода Шотткі характерний вплив крайових ефектів на зворотні характеристики приладів. У захисному шарі  $\text{SiO}_2$  завжди є позитивний заряд, в результаті цього відбувається збагачення електронами приповерхневого шару  $n$  -  $\text{Si}$  по краю металізації і в цих місцях бар'єр Шотткі стає дуже тонким, що призводить до тунелювання носіїв струму крізь бар'єр і, отже, до збільшення зворотного струму діодів.

Для зниження крайових струмів витоку контакту метал - напівпровідник по периметру контакту розташовують охоронне кільце  $p$ -типу провідності, що запобігає збагаченню поверхні електронами, практично, виключаючи тунелювання носіїв струму крізь бар'єр і, тим самим, дає можливість зменшити рівень зворотного струму діодів з бар'єром Шотткі. На рис. 1.4 приведена структура діода Шотткі з  $p^+$ - охоронним кільцем, виготовлена на основі  $n - \text{Si}$ .

Окрім виключення впливу крайових ефектів, охоронне кільце захищає діод Шотткі від пробую, обумовленого розрядом статичної електрики. Розряд статичної електрики - це імпульсне перенесення електростатичного заряду між тілами з різними електростатичними потенціалами при безпосередньому контакті або при зближенні їх на деяку, досить маленьку, відстань.

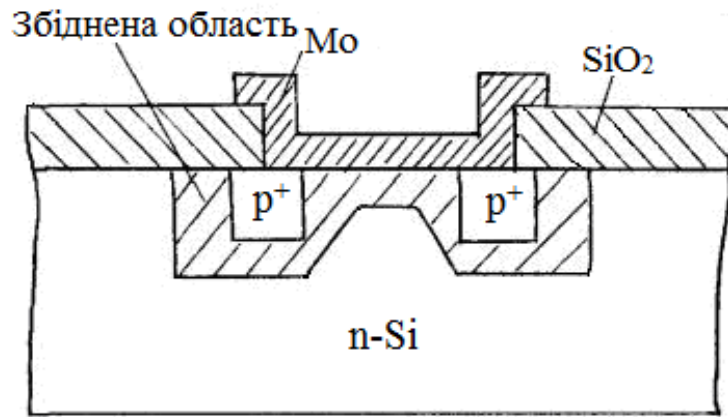


Рис. 1.4. Структура діода Шотткі з охоронним кільцем: Mo - метал, який формує бар'єр Шотткі; SiO<sub>2</sub> - захисний оксид

Розряди статичної електрики можуть виникати в результаті контакту людського тіла з радіоелектронним пристроєм або його компонентами, а також при механічній дії на компоненти частин устаткування, при виникненні розряду статичної електрики в самому працюючому пристрої.

Дуже значні втрати створюють розряди статичної електрики у виробництві і експлуатації напівпровідникових приладів: 16-22% відмов у виготівників приладів, 9-13% - у виготівників електронної апаратури і 27-33% - у споживачів апаратури. Розряди статичної електрики викликають такі види ушкоджень, як тепловий пробій p - n переходу, утворення порожнин в оксиді кремнію, розплавлення металевих провідників та ін.

Для діода Шотткі найбільш характерним механізмом відмови є вигорання бар'єру Шотткі, коли крізь нього формуються канали, що проводять, що призводить до деградації електричних характеристик бар'єру Шотткі, яка проявляється, головним чином, у збільшенні його зворотного струму витoku і зниженні пробивної напруги. Конструктивно-технологічні методи підвищення стійкості діодів Шотткі до дії розряду статичної електрики умовно діляться на три групи:

1) шунтування бар'єру контакту метал-напівпровідник інтегрованим p - n переходом з меншою зворотною пробивною напругою;

2) зменшення напруженості електричного поля, що індукується розрядом статичної електрики, в критичних місцях структури;



3) зменшення провідності напівпровідникового матеріалу при зворотному зміщенні діода Шотткі.

У технології виготовлення діодів Шотткі, що розглядається, для виключення впливу крайових ефектів і захисту від статичної електрики використовується перший з розглянутих методів - використання охоронного кільця. Охоронне кільце формують таким чином, що  $p^+$ -  $n$  перехід області охоронного кільця має напругу пробою нижчу, ніж напруга пробою переходу метал-напівпровідник. Оскільки  $p^+$ -  $n$  перехід області охоронного кільця і перехід Шотткі сполучені паралельно, то струм розряду статичної електрики проходить через  $p^+$ -  $n$  перехід. Тому на діод Шотткі за наявності охоронного кільця статична електрика практично не робить впливу.

Імпульсно-випрямні діоди з бар'єром Шотткі середньої потужності, освоєні в серійному виробництві, але, із-за великої площі переходу метал-напівпровідник ( $3,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ ) випускалися з відносно низьким відсотком виходу придатних кристалів, незважаючи на використання охоронного кільця. Причини деградації параметрів діодів пов'язані, переважно, з дефектами кристалічної структури епітаксialьних плівок і неідеальністю меж розділу метал-напівпровідник і кремній - двоокис кремнію.

Кінетика зародження і зростання структурних дефектів, а також якість перерахованих меж розділу визначаються технологічним маршрутом виготовлення діодів Шотткі і конкретними режимами термічних операцій.

На рис. 1.5 приведений стандартний технологічний маршрут виготовлення діодів Шотткі з охоронним кільцем.

Розглянемо більш докладно технологію виготовлення діода Шотткі з охоронним кільцем у відповідності з маршрутом виготовлення діода, приведеному на рис. 1.5.

1. Як початковий матеріал використовувалися кремнієві  $n - p^+$  епітаксialьні структури. Процес епітаксialьного нарощування плівки монокристалічного кремнію на підкладку проводиться хлоридним методом при температурі  $1190 \pm 10^\circ \text{C}$ .

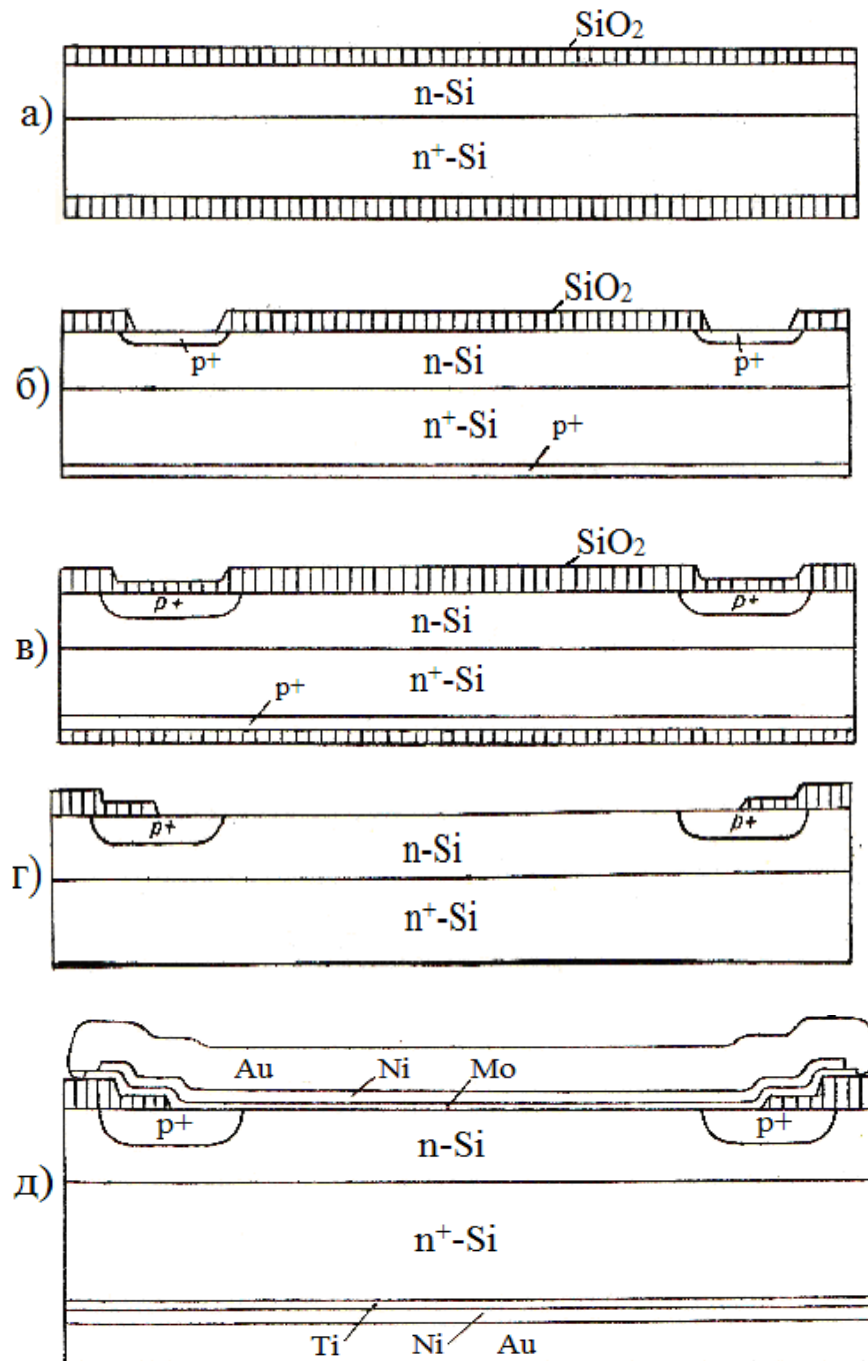


Рис. 1.5. Послідовність виготовлення структури діода Шоттки з охоронним кільцем за планарно-епітаксіальною технологією:  
 а - окислення епітаксіальної структури:  $\text{SiO}_2$  - плівка двоокису кремнію; б - перша фотолітографія (по шару  $\text{SiO}_2$ ), перша стадія дифузії бору і видалення боросилікатного скла:  $p^+$  - області, леговані бором; в - друга стадія дифузії бору в окислювальному середовищі; г - підшліфівка зворотної сторони пластин і друга фотолітографія; д - наплення молибдену (Mo) і нікелю (Ni) на робочу сторону пластин і проведення третьої фотолітографії, шліфівка зворотної сторони пластин, наплення на зворотну сторону пластини титану (Ti) і нікелю (Ni), осадження золота (Au) на обидві сторони пластини

2. Хімічне очищення пластин проводиться за маршрутом: а) обробка пластин в суміші (1: 2) перекису водню і сірчаної кислоти впродовж 3...5 хв та

промивання деіонізованою водою; б) освіження кремнієвих пластин розчином плавикової кислоти (2,5%), витримують 20 с для видалення природної плівки двоокису кремнію та промивання деіонізованою водою; в) впродовж 2...3 хв пластини очищають в киплячому перекисно-аміачному розчині і промивають 2...3 хв під струменем деіонізованої води; г) "підкислення" пластин кип'яченням в азотній кислоті, промивання в деіонізованій воді і сушка за допомогою центрифуги.

3. Гідротермальне окислення пластин при 1050°C включає наступні стадії: а) відпал в середовищі аргону на протязі 15...20 хв; б) окислення пластин в парах води впродовж  $120 \pm 20$  хв; в) відпал пластин в середовищі аргону (100 л/г) впродовж 30 хв. Таким чином ми одержали на епітаксійних структурах плівку двоокису кремнію, яка вирощена методом термічного гідротермального окислення (рис. 1.5, а).

4. Перша фотолітографія - розкриття вікон під охоронне кільце. Двоокис кремнію травлять у буферному травнику. Після видалення фоторезиста - кистьове миття пластин.

5. Обробка пластин в перекисно-аміачному розчині:  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1:4$  та промивка в деіонізованій воді.

6. Проведення першої стадії дифузії бору: загонка бору з твердого джерела  $\text{B}_2\text{O}_3$  при температурі 1050°C для формування області охоронного кільця, час загонки бору 30 хв, середовище: аргон з додаванням кисню.

7. Видалення боросилікатного скла у буферному травнику, що складається з 10мл плавикової кислоти HF і 100мл фтористого амонію  $\text{HN}_4\text{F}$ ; пластини витримують у буферному травнику впродовж 5...10 хв, контролюючи за допомогою мікроскопу повноту зняття боросилікатного скла; за наявності залишків боросилікатного скла проводять повторне видалення скла. Таким чином, сформовано  $p^+$ - n перехід області охоронного кільця (рис. 1.5, б).

8. Хімічна обробка: "підкислення" пластин в киплячій азотній кислоті; кистьове миття і сушка пластин центрифугуванням.

9. Проведення другої стадії дифузії бору - розгонки бору при температурі 1050°C в середовищі сухого (С) і вологого (В) кисню по циклу С - В - С. Час

розгонки: витримка в сухому  $O_2$  (30 хв) – витримка в вологому  $O_2$  (30 хв) – витримка в сухому  $O_2$  (30 хв). Причому при окисленні у вологому кисні використовувався парогенератор з використанням водного розчину 37% соляної кислоти (2: 1) (рис.1.5, в).

10. Контроль параметрів на пластинах - супутниках (це контрольні пластини, які проходять технологічні операції загонки і розгонки бору і після контролю параметрів р - n переходу вилучаються з технологічного маршруту). Глибина залягання р - n переходу має бути приблизно 1,5 мкм, а товщина двоокису кремнію над охоронним кільцем - близько 0,4 мкм.

11. Попередня шліфівка зворотної сторони підкладок з використанням абразиву з розміром зерна 5...7 мкм. Видаляється 30...40 мкм товщини підкладки. При цьому видаляється полікристалічний кремній, нанесений на зворотну сторону підкладок при епітаксії.

12. Очищення пластин в органічних розчинниках. Спочатку пластини кип'ятять 3 рази в суміші (1:1) толуолу і ацетону, потім кип'ятять в ацетоні. Сушка пластин здійснюється за допомогою випару залишків ацетону під витягом.

13. Друга фотолітографія - розкриття вікон під контакт Шотткі (рис.2.5, г).

14. "Підкислення" пластин, кистьове миття, сушка пластин.

15. Освіження пластин в 2,5% водному розчині плавикової кислоти впродовж 15 с.

16. Очищення пластин в поверхнево-активних розчинах (аналогічно операції 5).

17. Термовакuumне напилення молібдену і нікелю. Спочатку напилюють плівку молібдену завтовшки 0,08 мкм, а потім плівку нікелю завтовшки 0,12 мкм. Температура підкладки при напиленні знаходиться в межах  $125 \pm 25^\circ C$ .

18. Проведення третьої фотолітографії по шарах металів.

19. Кистьове миття і сушка пластин.

20. Контроль пластин за статичними параметрами. Контролюють ємність і зворотний струм.

21. Остаточна шліфовка зворотної сторони підкладок. Їх товщину зменшують до 180...200 мкм.
  22. Очищення підкладок в органічних розчинниках (аналогічно операції 12).
  23. Напилення плівок титану і нікелю у вакуумі на зворотну сторону підкладок при температурі  $125 \pm 25^\circ\text{C}$ .
  24. Вимірювання ємностей переходів на пластині.
  25. Контроль пластин за статичними параметрами; контролюють зворотний струм і пробивну напругу діодів.
  26. Гальванічне золочення діодних структур. У пересиченому розчині діціаноаурату калію на металізовані поверхні робочої і зворотної сторін осаджують плівку золота завтовшки 1,5 мкм. Таким чином, одержано структуру діода Шотткі зі сформованими омичними контактами (рис. 1.5, д).
  27. Проводять контроль діодних структур за статичними параметрами.
  28. Розділення пластин на кристали.
  29. Напайка кристалів придатних діодів на мідну основу корпусу за допомогою сплаву «ПОВі0,5». Напайка виконується в процесі складання в конвеєрній печі в середовищі водню при  $240 \dots 270^\circ\text{C}$  впродовж 10 хв. Герметизація корпусу.
  30. Фарбування і маркіровка діодів.
  31. Контроль статичних параметрів діодів.
- Використання, приведеної вище технології виготовлення діодів Шотткі з охоронним кільцем, дає можливість істотно зменшити вплив крайових ефектів на електричні параметри діодів.

## **1.5. Мезапланарна та ізопланарна технологія**

### **1.5.1. Мезапланарна технологія виготовлення діодів НВЧ діапазону.**

Характерною особливістю р - n переходів діодів НВЧ-діапазону являється їх мала ємність, що досягається зменшенням площі переходу.

Конструкція приладів на основі р-п переходів і технологія їх виготовлення повинні забезпечувати точне і відтворне виконання як поперечних розмірів переходу, так і товщини шарів напівпровідникових матеріалів, а також необхідний рівень і профіль легування.

Перші НВЧ-діоди були виготовлені точково-контактним методом. Для цього до заздалегідь відполірованої і протравленої пластини Si або Ge притискала голка з вольфраму або фосфористої бронзи (часто у вигляді пружини) з діаметром вістря від декількох мікрметрів до 20 - 30 мкм. При електроформуванні, що полягає в розігріванні області контакту при пропусканні потужних коротких імпульсів струму, утворювався контакт типу бар'єру Шотткі.

В наш час структури НВЧ-діодів одержують методом дифузії або методом іонної імплантації.

За конструкцією дифузійні переходи діляться на планарні і мезаструктури.

Виготовлення НВЧ-діодів за мезапланарною технологією.

Облаштування діода з мезаструктурою показано на рис.1.6.

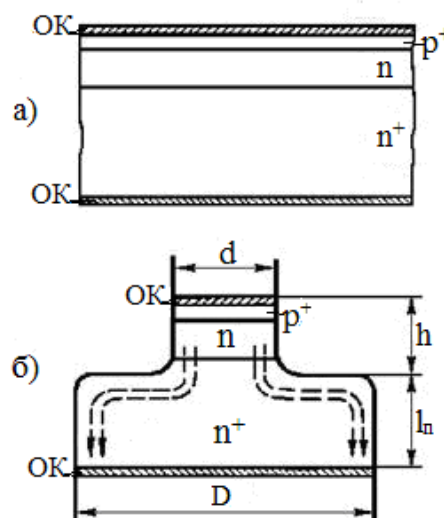


Рис. 1.6. Епітаксіальна мезаструктура: а) початкова пластина з р-п переходом і омичними контактами; б) устрій діода;  $l_n$  – товщина підкладки;  $h$  – висота мезаструктури;  $D$  – діаметр пластини;  $d$  – діаметр мезаструктури; ОК - омичний контакт

На підкладці напівпровідника  $n$ - типу формують область  $p$ - типу і омичні контакти (рис. 1.6, а). Потім верхній контакт захищають фоторезистом і через маску формують виведення  $p$ -області необхідного діаметру. Після витравлення металу і напівпровідника залишається ділянка діаметром  $d$  і заввишки  $h$ , що височіє над підкладкою у вигляді стовпчика (рис. 1.6, б). Підкладка може бути виконана за епітаксійною технологією, що дозволяє виготовляти переходи з товщиною бази, що становить одиниці мікрометрів.

Діаметр мезаструктури  $d$  (рис. 1.6, б) визначається ємністю переходу і складає зазвичай десятки - сотні мікрометрів; висота залежить від призначення приладу і, як правило, дорівнює одиницям - десяткам мікрометрів. Бічна поверхня мезаструктури може бути захищена шаром  $\text{SiO}_2$  для зменшення струмів витоку і збільшення пробивної напруги.

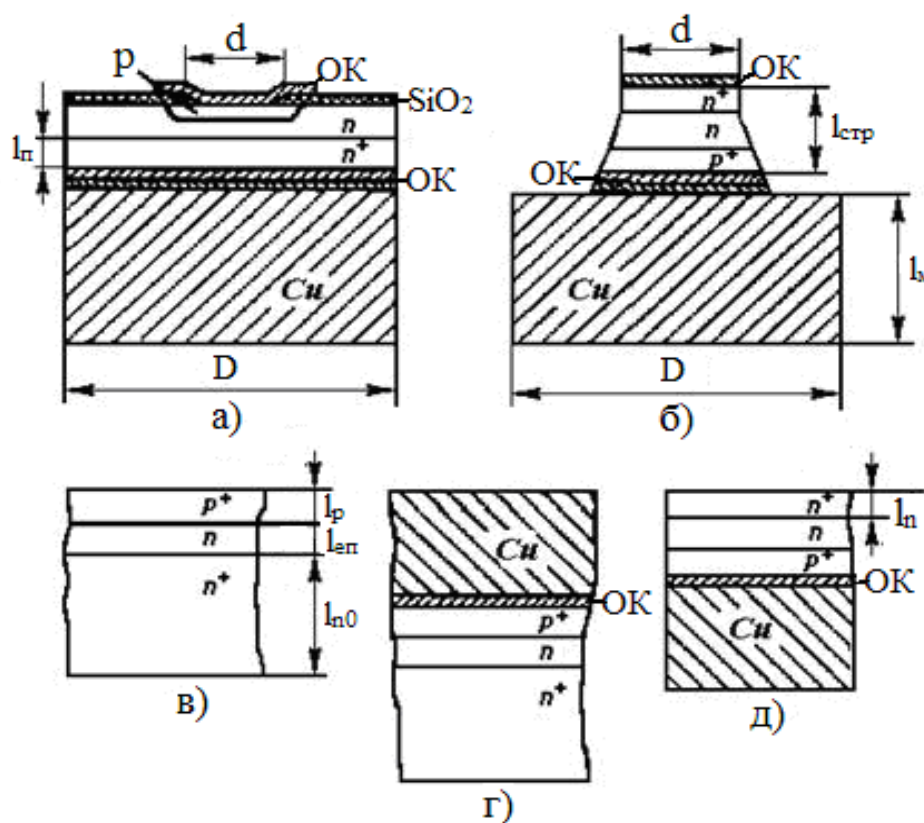


Рис. 1.7. Планарна структура (а) і мезаструктура (б) з інтегральним тепловідводом; в, г, д - послідовності технологічних операцій при виготовленні структури;  $d$  - діаметр робочого вікна діода;  $l_n$  - товщина підкладки;  $l_{стр}$  - товщина напівпровідникової структури;  $l_M$  - товщина мідної підкладки;  $l_{ep}$  - товщина епітаксійного шару;  $l_n$  - товщина  $n^+$  - області;  $l_p$  - товщина  $p^+$  - області;  $l_{n0}$  - товщина  $n$  - області;  $D$  - діаметр мідної підкладки;  $d$  - діаметр робочого вікна діода або діаметр мезаструктури; ОК - омичний контакт

Зменшити опір об'єму напівпровідника і поліпшити відведення теплоти від переходу в планарних переходах і мезаструктурах можна шляхом зменшення товщини напівпровідникової підкладки і заміни її матеріалом з більшою теплопровідністю, наприклад міддю або золотом. Конструкції таких структур, що називаються приладами з інтегральним тепловідводом, показані на рис. 1.7. Товщина напівпровідникової структури  $l_{\text{стр}}$  може бути доведена до 10 - 20 мкм. Товщина мідної підкладки  $l_{\text{м}}$  зазвичай складає декілька десятків - сотні мікрометрів.

При виготовленні таких структур на початковій (наприклад, з низькоомного напівпровідника  $n^+$ -типу) підкладці завтовшки  $l_{\text{п0}}$  епітаксialним нарощуванням отримують плівку  $n$ - матеріалу завтовшки  $l_{\text{еп}}$ , а потім напівпровідника  $p^+$ -типу з утворенням  $p^+$ - $n$  переходу (рис. 1.7, в). Після виконання на  $p^+$ - матеріалі омічного контакту на структурі з цього ж боку гальванічним методом осаджують шар міді великої товщини (рис. 1.7, г).

З протилежного боку шліфовкою і селективним травленням зменшують товщину початкової підкладки до  $l_{\text{п}}$  так, що товщина усієї напівпровідникової структури стає невеликою (рис. 1.7, д). Далі методом фотолітографії формують мезаструктуру (рис. 2.7, б), При монтажі структури в корпус мідну основу припаюють до масивного утримувача, тому такі переходи можуть розсіювати потужність в десятки ватів.

### **1.5.2. Ізопланарна технологія виготовлення діодів Шотткі.**

Технологія локального окислення кремнію і, зокрема ізопланарна технологія, широко використовується при виготовленні інтегральних схем, а також дискретних приладів і, зокрема, діодів з бар'єром Шотткі. Достоїнства цієї технології, в порівнянні з технологією з дифузійним і охоронним кільцями, полягають в можливості створення приладів з меншою паразитною ємністю і послідовним опором, практично повною відсутністю інжекції неосновних носіїв заряду при прямому зміщенні і, як наслідок, гарантовано низькі значення ефективного часу життя неосновних носіїв заряду.

На рис. 1.8 приведений спрощений технологічний маршрут виготовлення структур діода Шотткі за ізопланарною технологією.



При виготовленні діодів Шотткі за ізопланарною технологією виникають певні труднощі, пов'язані з необхідністю оптимізації багатьох параметрів і елементів технологічних процесів, які включають геометричні розміри маски, режими нанесення плівок нітриду і двоокису кремнію, локального термічного окислення, гетерування присутніх в епітаксіальних структурах атомів швидкодіфундуючих домішок.

Причини, відповідальні за дефектоутворення в діодній ізопланарній структурі, безпосередньо пов'язані зі значною механічною напругою, що виникає в системі підкладка (Si) - маска ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) - локальні острівці оксиду ( $\text{SiO}_2$ ). Величина напруги і її характер визначаються особливостями технологічних процесів. Однією з основних вимог до шарів нітриду кремнію, використовуваних в технології мікроелектроніки, є аморфність цих шарів. Відомі дві полікристалічні модифікації  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\alpha$  - і  $\beta$  - фази, які не придатні як маскуючі шари із-за інтенсивного розтріскування при термічних операціях.

У зв'язку з цим, у більшості випадків осадження ведеться з парогазової суміші  $\text{SiH}_2+\text{NH}_3$  при температурах  $T \leq 950^\circ\text{C}$ , що гарантує отримання аморфної структури шарів нітриду кремнію. При необхідності формування малюнка по шару  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на нього хімічно осаджують з суміші  $\text{SiH}_4+\text{CO}_2$  двоокис кремнію, який служить маскою при локальному травленні плівки нітриду кремнію. Це можливо тому, що для травлення  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\text{SiO}_2$  використовуються різні травники: нітрид кремнію травиться в ортофосфорній кислоті в діапазоні температур  $150\dots 200^\circ\text{C}$  із швидкістю 20 нм/хв, а швидкість травлення  $\text{SiO}_2$  – 1,2 нм/хв; в той же час, швидкість травлення двоокису кремнію у буферному травнику (1ч. 48% HF+10ч.  $\text{NH}_4\text{F}$ ) складає 100 нм/хв, а швидкість травлення нітриду кремнію - 0,5 нм/хв.

Різні температури осадження шарів нітриду і двоокису кремнію можуть привести до виникнення сильної механічної напруги, що, у свою чергу, стимулює утворення дислокацій при подальших термоцикуваннях і локальному окисленні. Тому необхідно вибрати таку температуру процесу осадження шарів нітриду кремнію і двоокису кремнію, щоб, з одного боку, шари нітриду кремнію були аморфні, а з іншого боку, плівка двоокису кремнію

задовольняла вимогам, що пред'являються до неї (відсутність тріщин, пір і ін.). В якості робочих температур були вибрані 920 і 1020°C.

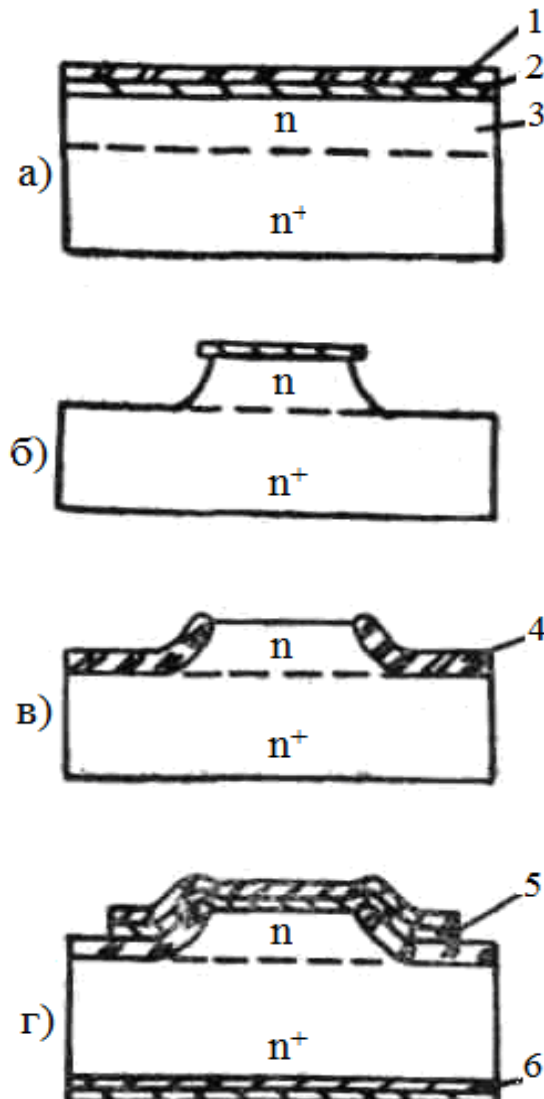


Рис.1.8. Послідовність виготовлення структури діода Шотткі за ізопланарною технологією: а - нанесення шарів нітриду 2 і двоокису кремнію 1 на епітаксійну структуру 3; б - фотолітографія, травлення меза - структур; в - створення локального шару двоокису кремнію 4, видалення нітриду кремнію з робочих областей; г - формування випрямляючого контакту 5, фотолітографія, нанесення металів омичного контакту 6

З метою відвертання зростання полікристалічного нітриду ( $\alpha$ -фази) у ряді процесів швидкість зростання варіювалася у бік зменшення, що забезпечувалося зміною витрати реагентів, а це, крім того, зменшує механічну напругу. Дуже важливо, щоб температура осадження  $\text{SiO}_2$  була не менше 1000°C, оскільки вуглекислий газ, що служить окислювачем моносилану, не розкладається при нижчій температурі.

Необхідно також особливо відмітити негативний вплив поверхневих явищ на роботу діодів Шотткі, виготовлених за ізопланарною технологією, так як активні області діода знаходяться на поверхні напівпровідникової пластини. На реальній поверхні напівпровідника осідає багат шарова плівка вологи і міститься багато сторонніх домішок, адсорбованих з травників і промивної води. Помітну частину цих домішок складають позитивні іони лужних металів. Під дією напруги, прикладеної до переходу, ці іони дрейфують в плівці вологи, створюючи іонний струм витоку, величина якого росте зі збільшенням вологості. Струм поверхневого витоку часто є основною складовою зворотного струму через перехід. Тому в технології мікроелектроніки завжди застосовують захист (пасивацію) поверхні напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Найкращим для цієї мети є термічно вирощений шар  $\text{SiO}_2$ . Проте навіть захищена діелектричним шаром поверхня не завжди залишається стабільною. Річ у тому, що в діелектрику, особливо в області його межі розділу з напівпровідником, можуть бути розташовані домішкові включення і їх комплекси з різними структурними дефектами, що часто мають електричний заряд. Тому під дією електричних полів, завжди існуючих в працюючому приладі, можливе повільне переміщення цих домішок і дефектно - домішкових комплексів, як углиб діелектрика, так і в область межі розділу з напівпровідником. Результат відомий: зміна міри і характеру заповнення електронних станів межі розділу і електричних полів в цій області, дрейф поверхневого потенціалу і пов'язаних з ним характеристик, виникнення локальних витоків і пробую діелектрика.

Для покращання стану поверхні діодних структур і, отже, для зменшення її впливу на зворотні характеристики діода проводять відпал структур в атмосфері аргону при  $T = 750^\circ\text{C}$  перед осадженням металу, який формує бар'єр Шотткі. Проведення експериментальних партій діодів з використанням відпалу структур в аргоні показало, що відпал дає можливість значно зменшити рівень зворотних струмів діодів і підвищити їх вихід. Поліпшення зворотної гілки ВАХ структур діода Шотткі в результаті їх відпалу в середовищі аргону можна пояснити збільшенням висоти бар'єру

Шотткі і зменшенням польової залежності зворотного струму діода від напруги внаслідок зниження щільності поверхневих станів як на межі розділу метал-напівпровідник, так і на межі розділу Si-SiO<sub>2</sub>. Очевидно, зменшення щільності поверхневих станів пов'язано з випаровуванням домішок металів з поверхні діодних структур в процесі їх відпалу в інертному середовищі.

## **КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 1**

1. В чому сутність сплавної технології отримання кремнієвих діодів?
2. Накресліть схему виготовлення сплавного переходу та поясніть її.
3. Охарактеризуйте планарну технологію отримання р-п переходу.
4. Накресліть схему планарного процесу отримання р - п структур та поясніть її.
5. Дайте оцінку захисним плівкам, які використовуються для захисту р – п переходів, що виходять на поверхню кристалу.
6. Охарактеризуйте планарно- епітаксціальну технологію виготовлення кремнієвих діодів.
7. Накресліть схему виготовлення структур кремнієвого діода за планарно- епітаксціальною технологією. Охарактеризуйте кожен з технологічних операцій технологічного маршруту.
8. Охарактеризуйте технологічний процес епітаксії.
9. Дайте оцінку основним методам осадження епітаксціальних шарів.
10. В чому сутність хлоридного методу газофазної епітаксії?
11. Охарактеризуйте гідридний метод газофазної епітаксії.
12. Дайте оцінку рідиннофазній епітаксії.
13. Охарактеризуйте технічні характеристики і функціональні параметри сучасних кремнієвих епітаксціальних структур.
14. Дайте оцінку процесу повної очистки напівпровідникових підкладок.
15. В чому сутність ізотропного хімічного травлення?
16. В чому сутність анізотропного хімічного травлення?
17. Дайте оцінку селективному хімічному травленню та хімічному поліруванню.
18. Охарактеризуйте хімічне травлення кремнію.

19. В чому сутність знежирення поверхні кремнієвих пластин? Які хімічні реактиви при цьому використовують?
20. Дайте оцінку методу термічного окислення кремнію.
21. Проведіть аналіз основних етапів процесу отримання термічного оксиду на поверхні кремнієвої пластини методом термічного окислення.
22. Накресліть схему процесу термічного окислення кремнію та поясніть її.
23. дайте оцінку комбінованому методу окислення кремнієвих пластин.
24. Дайте оцінку перевагам та недолікам методу термічного окислення кремнію.
25. В чому сутність контактної фотолітографії?
26. Дайте оцінку негативним та позитивним фоторезистам.
27. Проаналізуйте етапи фотолітографічного процесу формування рельєфу зображення елементів при використанні негативного фоторезисту.  
Накресліть схему процесу.
28. Проведіть аналіз етапів фотолітографічного процесу формування рельєфу зображення елементів при використанні позитивного фоторезисту.  
Накресліть схему процесу.
29. Дайте оцінку технологічному маршруту процесу контактної фотолітографії.
30. Охарактеризуйте дифузійний метод отримання р-п структур.
31. Дайте оцінку математичним основам дифузії. Наведіть рівняння 1-го та 2-го законів Фіка.
32. Проведіть аналіз фізичним основам та особливостям дифузії з нескінченного джерела.
33. Дайте оцінку фізичним основам та особливостям дифузії домішок з кінцевого джерела.
34. Проведіть аналіз основних видів дифузії, що використовуються для введення домішки у напівпровідник.
35. Накресліть схему установки для проведення дифузії методом відкритої труби та поясніть її.
36. Дайте оцінку основним джерелам дифузії бору в кремній.

37. Як залежить коефіцієнт дифузії домішок у напівпровіднику від температури. Наведіть формулу.
38. Проведіть аналіз основних металів, що використовуються для виготовлення омичних контактів в епітаксіально-планарній технології. Охарактеризуйте недоліки і переваги кожного з металів.
39. Охарактеризуйте основні методи нанесення тонких плівок металів в вакуумі.
40. Накресліть схему установки осадження тонких плівок металів на поверхню напівпровідника методом термічно – вакуумного випаровування та поясніть її роботу.
41. Дайте оцінку методу осадження плівки нікелю на поверхню напівпровідникової пластини хімічним нікелюванням.
42. Наведіть склад електроліту для хімічного осадження нікелю.
43. Охарактеризуйте процес золочення напівпровідникових пластин.
44. Проведіть аналіз процесу формування омичного контакту на діодній структурі.
45. Дайте оцінку методу розділення напівпровідникових пластин на кристали.
46. Охарактеризуйте скрайбування - метод розділення пластин на кристали.
47. Дайте оцінку планарно - епітаксіальній технології виготовлення діодів Шотткі з охоронним кільцем.
48. Накресліть стандартний технологічний маршрут виготовлення діодів Шотткі з охоронним кільцем та проаналізуйте технологічні операції, що входять до маршруту.
49. Дайте оцінку мезапланарній технології виготовлення діодів НВЧ діапазону.
50. Охарактеризуйте ізопланарну технологію виготовлення діодів Шотткі.

## **РОЗДІЛ 2. ДЕФЕКТИ В КРЕМНІЇ, ЇХ ВПЛИВ НА ПАРАМЕТРИ P - N ПЕРЕХОДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ**

### **2.1. Основні види структурно-домішкових дефектів в кремнії та їх вплив на зворотні характеристики діодів**

Дослідження процесів утворення дефектів при формуванні структур напівпровідникових приладів передусім потрібне для конкретизації вимог до початкових монокристалів напівпровідникових матеріалів і епітаксійних структур на їх основі. Крім того, вивчення проблеми структурної недосконалості в активних областях приладів може привести до оптимізації самих технологічних прийомів виготовлення приладових структур, а в окремих випадках - підказати нестандартні рішення при розробці нових перспективних приладів.

Незважаючи на велику кількість робіт по структурних порушеннях в кремнії, питання контрольованого управління утворенням дефектів при виробництві багатьох кремнієвих приладів вимагають подальшого розгляду.

Всі дефекти кристалічної структури, які утворюються в кремнії, можна умовно розділити на дві групи: ростові і технологічно внесені.

Найбільш характерними ростовими дефектами для кремнію є двійники, дефекти упакування, ростові дислокації, точкові дефекти (вакансії й атоми в міжвузлі), а також різні скупчення (кластери) цих дефектів.

До основних технологічно внесених дефектів варто віднести дислокації, що утворюються у процесі термічних операцій, окислювальні дефекти упакування (ОДУ), домішки важких металів і їхні скупчення, а також преципітати кисню, які можуть утворюватися при термообробках кремнію [2].

Перехід до використання бездислокаційного кремнію не ознаменувався значним підвищенням відсотка виходу придатних приладів, що зв'язують зі зрослим впливом технологічно внесених дефектів. Тому становить інтерес більш детального розгляду впливу цих дефектів на електричні параметри напівпровідникових приладів.

З літературних джерел відомо, що такі швидкофундуєчі домішки в кремнії, як Au, Cu, Fe, Ni і т. ін. можуть приводити до погіршення електричних характеристик напівпровідникових приладів. Ці домішки вносять у заборонену зону напівпровідника глибокі рівні, що служать центрами рекомбінації й зменшують час життя неосновних носіїв заряду. У випадку розташування глибоких центрів в області просторового заряду, внаслідок теплової генерації носіїв струму цими центрами, підвищуються рівні зворотних струмів р - п переходу. При наявності в кремнії дислокацій і дефектів упакування, швидкофундуєчі домішки осаджуються на них з утворенням однорідних виділень металевої фази (преципітатів). Преципітати діелектричних матеріалів, такі як  $\text{SiO}_2$ , також як і металеві преципітати, погіршують зворотні характеристики р - п переходу.

Перехід до використання бездислокаційного кремнію мав цілий ряд негативних наслідків. Зникнення дислокацій спричинило, зокрема, ліквідацію існуючих у кристалі місць стоку для атомів швидкофундуєчих домішок, вакансій. Завдяки цьому в кремнії зросла концентрація різного роду преципітатів, кластерів, які є зародками дефектів упакування. Тому, після освоєння методів одержання бездислокаційного кремнію в промислових масштабах, гостро встало питання боротьби з ОДУ. Зазначені дефекти не створюють рівнів, які глибоко залягають у забороненій зоні кремнію, але стають активними при взаємодії з певними домішковими атомами. Скривлення р - п переходів у місці прискореної дифузії основної домішки по дислокації, яка обмежує ОДУ, приводить до зменшення напруги пробою, утворенню дифузійних каналів.

З літературних джерел відомо, що при високотемпературному окислюванні кремнію утворюються дефекти упакування. Центрами зародження поверхневих

ОДУ можуть бути: механічні порушення поверхні пластин при різанні, або шліфуванні, скупчення на поверхні швидкофундуєчих домішок, центри, що утворюються на поверхні після обробки пластин HF і іншими травниками. Розглядаючи причини появи об'ємних ОДУ, необхідно насамперед відзначити



наявність у пластинах свірл - дефектів, а також преципітатів кисню. Дефекти упакування, що утворюються при окисленні, мають міжвузольну природу й, отже, зв'язані акумуляцією і конденсацією надлишкових міжвузольних атомів.

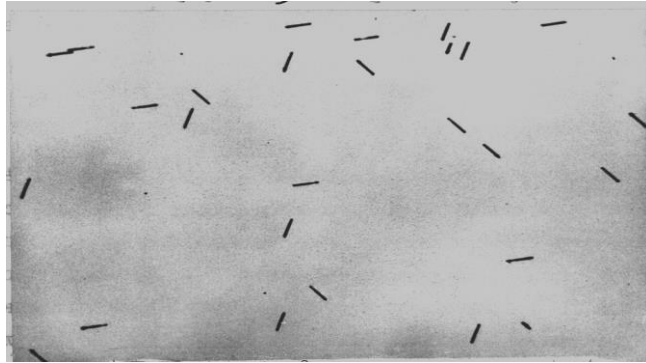


Рис.2.1. Мікрофотографія поверхні варикапної структури, яка має орієнтацію (111), після селективного травлення

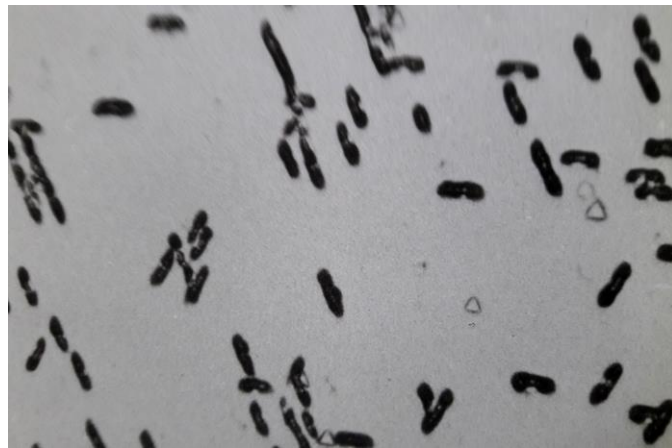


Рис.2.2. Мікрофотографія поверхні кремнієвої варикапної структури, що має орієнтацію (111), з виявленими ОДУ, які декоровані нікелем

На рис. 2.1 приведені окислювальні дефекти упакування, виявлені в кремнієвій варикапній структурі за допомогою травлення в реактиві Сіртла після операції «разгонка бору», яка проводиться в окислювальному середовищі.

На рис. 2.2 показані ОДУ, декоровані нікелем, які були виявлені авторами даної монографії в структурі варикапної матриці КВС111 після технологічної операції «відпал нікелевої металізації». З літературних даних відомо, що ОДУ, що утворюються в процесі таких основних технологічних операцій як

окислення й дифузія являють собою дефекти упакування, обмежені частковими дислокаціями по Франку з вектором Бюргерса  $V=a/3(111)$ .

Вченими запропонована модель утворення ОДУ на поверхні без механічних ушкоджень. Згідно з нею при окислюванні концентрація вакансій на поверхні знижується, у результаті чого в приповерхневому шарі кремнію виникає спрямований до границі розділу Si - SiO<sub>2</sub> дифузійний потік вакансій, для підтримки якого в обсязі кремнію генеруються так називані пари Френкеля (вакансія - атом у міжвузлі). Із цієї причини концентрація атомів у міжвузлі стає вище рівноважної й вони конденсуються в ОДУ. В іншій моделі, центрами утворення об'ємних ОДУ є свірл - дефекти (кластери), що представляють собою, на думку авторів, вакансійні комплекси. Також вченими запропонована модель, сутність якої полягає в тім, що при окислюванні кремнію розриваються ковалентні зв'язки між всіма атомами, що перебувають у поверхневому шарі, але з киснем зв'язуються не всі атоми. Незв'язана частина атомів кремнію, які залишились, стають міжвузольними. Пересичення кремнію міжвузольними атомами приводить до їхньої конденсації в ОДУ, причому зародками в цьому випадку служать різні ростові дефекти кремнію (преципітати, кластери).

Електрична активність ОДУ досліджувалася в багатьох научних роботах. Виходячи з моделі ОДУ "впровадження" можна припустити що він не може бути електрично активним, тому що в нього немає вільних зв'язків. Однак, через наявність обмежуючих ОДУ часткових дислокацій і можливої сегрегації домішок на них, ОДУ можуть впливати на параметри напівпровідникових приладів. Електричну активність ОДУ визначають кілька взаємозалежних параметрів, а саме: розмір дефекту, положення дефекту стосовно збідненої області p - n переходу, тип домішки й ступінь декорування дефекту домішкою. Як наслідок, не всі ОДУ однаково шкідливі. Маленькі ОДУ, що перетинають поверхню кристала, порівняно легко акумулюють домішки завдяки близькості часткових дислокацій, якими обмежений ОДУ, до поверхні (домішка попадає з поверхні й проникає в ОДУ за рахунок прискореної дифузії уздовж дислокації).

У великих ОДУ часткові дислокації, які обмежують їх, перебувають досить далеко одна від одної, що знижує середній рівень декорування ОДУ.

Дослідження показують, що чим менше ОДУ, тим більше навколишня його зона генераційно - рекомбінаційних центрів в області переходу за рахунок близькості маленьких ОДУ до поверхні й, отже, до р - n переходу. Для опису впливу окремого ОДУ на зворотну гілку ВАХ р - n переходу введено поняття “граничної напруги”, вище якої вже спостерігається розмноження носіїв заряду ОДУ. Гранична напруга для кожного ОДУ в межах площі р - n переходу може значно змінюватися, а число електрично активних ОДУ може бути значно менше їхнього загального числа. Виявлено зв'язок між довжиною ОДУ і його граничною напругою.

Причиною зародження дислокацій можуть бути високі температурні й концентраційні градієнти. Наприклад, при проведенні термічного окислення (або розгонки бору) пластини завантажують у кварцову касету в довгий ряд на досить малій відстані одна від одної (з метою забезпечення високої продуктивності). У цих умовах при охолодженні пластин тепло від них виділяється, головним чином, у радіальному напрямку й, як наслідок, периферійні області пластин охолоджуються набагато швидше, ніж їхня центральна частина. При цьому, утвориться великий радіальний температурний градієнт, що приводить до виникнення значних механічних напруг. Величини цих напруг можуть виявитися настільки значною, що перевищить межу пружності кремнію, внаслідок чого відбудеться пластична деформація, що супроводжується, утворенням і розповсюдженням дислокацій.

На рис. 2.3 приведені смуги ковзання, розподіл яких має форму зірки, виявлені авторами даної роботи за допомогою травлення в реактиві Сіртла на кремнієвій епітаксимальній структурі зі сформованими структурами варикапної матриці КВС111 після технологічної операції «розгонка бору». Вздовж смуг ковзання розташовуються ланцюжки дислокацій.

Вплив дислокацій на електричні властивості р - n переходу може проявлятися двояким чином.

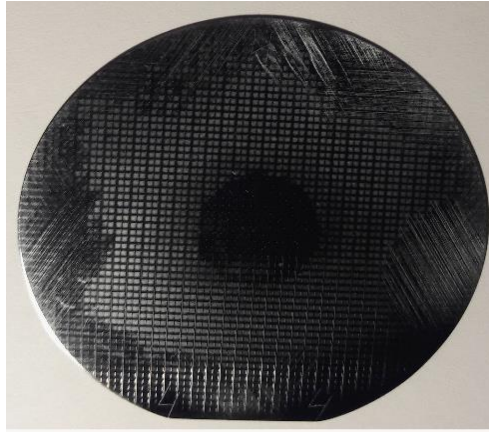


Рис.2.3. Мікрофотографія поверхні кремнієвої епітаксильної структури, яка вирощена на підкладці з орієнтацію (111), зі сформованими структурами варикапної матриці КВС111, з виявленими смугами ковзання

По-перше дислокації можуть служити областями рекомбінації носіїв, оскільки наявність дислокацій може приводити до появи рівнів у забороненій зоні завдяки полям пружних напружень. Присутність рекомбінаційних центрів збудженої області р - n переходу буде проявлятися в збільшенні генераційних струмів при зворотному зсуві на діоді. Другим, і можливо, більше важливим ефектом є вплив дислокацій на властивості переходу за рахунок акумуляції домішок на дислокаціях і навколо них. Декорована дислокація, що перетинає р - n перехід, приводить до виникнення високої щільності генераційно - рекомбінаційних центрів в області просторового заряду р - n переходу.

## 2.2. Методи гетерування структурно-домішкових дефектів в кремнії

Для гетерування дефектів необхідно забезпечити високу рухливість точкових дефектів у напівпровідниковому матеріалі, у зв'язку із чим будь-який метод гетерування включає термообробку, температура й тривалість якої повинні бути достатні для дифузії домішок з областей формування приладів в область гетера.

Виділяють п'ять основних механізмів взаємодії точкових дефектів, за рахунок яких відбувається гетерування:

- 1) взаємодія точкових дефектів з полем пружних напружень;
- 2) електрична взаємодія точкових дефектів між собою;

- 3) поглинання домішкових точкових дефектів рідкою або рідиноподібною фазою;
- 4) виділення власних і домішкових дефектів у вакуум або газову фазу;
- 5) адсорбція дефектів на розвинутій поверхні твердого тіла.

Тому що, гетерування дефектів звичайно пов'язане з декількома механізмами, то класифікацію методів гетерування доцільно провести не по механізмах, а за технологією їх здійснення. Таким чином, існують методи гетерування, що здійснюються за допомогою :

- 1) шару напівпровідникового матеріалу з порушеною кристалічною структурою;
- 3) нанесеного гетеруючого шару;
- 4) термообробки в спеціальному середовищі.

Аналізуючи конкретні методи гетерування, необхідно насамперед розрізнити гетерування швидкодіфундуючих домішок, дефектів упакування і їхніх зародків. Розглянемо достоїнства й недоліки основних методів гетерування.

Гетерування за допомогою порушеного шару засноване на тім, що області порушень кристалічної структури є стоком для точкових дефектів-вакансій і атомів швидкодіфундуючих домішок металів.

Порушений шар на звороті пластини може бути створений шліфуванням. Основними труднощами даного методу гетерування є забезпечення відтворюваності величини й глибини уведених порушень із метою виключення можливості поширення дислокацій від зворотної сторони пластини до робочої при високотемпературних операціях.

Для створення порушеного шару використовується лазерне випромінювання. Сфокусований промінь лазера сканує по неробочій поверхні пластини, утворюючи лунки зі зміненою морфологією поверхні.

Одним зі способів створення механічних ушкоджень кристалічної структури зі зворотної сторони є ударно-акустична обробка. Відсутність дефектів упакування після проведення термічного окислення пластин, оброблених даним способом перед окислюванням, указує на те, що

ушкодження, створювані на звороті пластини при такій обробці, є ефективним гетером зародків ОДУ й швидкодіфундуючих домішок.

Для гетерування структурних дефектів використовують метод одержання гетеруючого шару за допомогою дифузійного легування. Такий шар формується шляхом дифузії бору або фосфору у зворотну сторону пластини. При цьому робоча сторона пластини захищається діелектричною плівкою. Дифузію фосфору у зворотну сторону пластини зазвичай проводять при 1323-1423 К.

Дифузійний шар, що утворився, характеризується високим градієнтом концентрації (близько  $10^{25}$  см<sup>-4</sup>), що служить причиною генерації густої сітки дислокацій невідповідності.

З метою гетерування використовують також порушені шари, створені іонною імплантацією. Відносна ефективність гетерування залежить від іона, що імплантується, і зменшується в ряді Ar, O<sub>2</sub>, P, Si, As, В.

Оцінюючи методи гетерування порушеним шаром можна відзначити наступне. Різні варіанти створення порушеного шару абразивною обробкою високопродуктивні, порівняно дешеві, але не забезпечують достатньої однорідності й відтворюваності параметрів області гетера, для них характерна підвищена ймовірність механічного руйнування пластин. Застосування ударно-акустичної обробки дозволяє підвищити відтворюваність параметрів порушеного шару, однак їй властиві небезпека руйнування пластин і низька продуктивність. Дифузійне легування забезпечує відтворюваність і однорідність параметрів порушеного шару, високу ефективність за рахунок сітки дислокацій невідповідності й високолегованого дифузійного шару. Даний метод продуктивний, здійснюється на стандартному, традиційному для технології напівпровідникових приладів устаткуванні, однак він не завжди сумісний з іншими технологічними операціями. Більш зручна в цьому випадку іона імплантація, однак у ряді випадків вона малоефективна, тому що глибина порушеного шару, як правило не перевищує 1мкм, а самі порушення легко відпалюються в процесах наступних технологічних операцій.

Для гетерування швидкодифундуючих домішок можуть бути використані розплави, що утворюються на поверхні пластин кремнію при дифузії кобальту, цинку, галію, нікелю. Гетерування швидкодифундуючих домішок можна здійснити також за допомогою нанесення на поверхню кремнію плівок різних стекол: фосфоро-, боро-, свинцовосилікатних. Гетерування небажаних домішок обумовлене їхньою підвищеною розчинністю в шарі скла, що пов'язане з кулонівською взаємодією немостикового кисню скла з іоном домішки.

Для гетерування небажаних домішок вченими пропонується використати шар пористого кремнію зі зворотної сторони пластини, що створюють за допомогою електрохімії.

Гетеруючою дією володіють також нанесені на поверхню шари з температурним коефіцієнтом розширення відмінним від температурного коефіцієнта розширення підкладки. Як такий шар може бути використаний нітрид кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Найбільш ефективно застосування  $\text{Si}_3\text{N}_4$  у сполученні з іншими методами гетерування: наприклад, нанесення  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на механічно порушений шар зі зворотної сторони пластини для гетерування дефектів у процесі епітаксії кремнію при зниженому тиску. Шар  $\text{Si}_3\text{N}_4$  у цьому випадку виконує дві функції: створює додаткові напруги в механічно порушеному шарі й захищає шар від швидкого видалення при хлорному травленні перед епітаксією.

Гетерування за допомогою нанесених шарів, наприклад, металевих або шару домішково - силікатного скла використовується в основному для очищення пластин від швидкодифундуючих домішок і неефективно для гетерування ОДУ. Гетерування шаром менш ефективно для знищення зародків ОДУ, чим, наприклад, гетерування дифузійними шарами. Тому застосовувати даний метод гетерування рекомендується для відносно чистих пластин кремнію або разом з іншими методами гетерування. Застосування для гетерування шарів полікристалічного кремнію дозволяє здійснювати глибоке очищення об'єму пластини від домішок металів і значно зменшити щільність ОДУ. Однак

використання цього методу пов'язане із труднощами керування ступенем пористості шару. Крім того, при окислюванні можливе жолоблення пластини.

З літературних даних відомо, що відпал кремнієвих пластин перед окислюванням впливає на генерацію ОДУ. Так, відпал при температурі 800-1200°C у середовищі аргону перед першим окисленням помітно зменшував щільність ОДУ у всіх пластинах, що пов'язане з розрідженням ростових дефектів у пластинах. При високотемпературному відпалі після окислення відбувається скорочення ОДУ, що перебувають поблизу поверхні, і утворення при поверхневої області, вільної від ОДУ.

Одним з розповсюджених способів гетерування у виробництві напівпровідникових приладів є відпал пластин у газовому середовищу, яке містить хлор. Вивчення механізму гетерування при відпалі у середовищі, що містить хлор, показало, що поліпшення параметрів кремнію й приладів, що виготовляють із нього, пов'язане з нейтралізацією небажаного впливу домішок металів, які або видаляються з поверхні кремнієвих пластин у вигляді летучих сполук, або перетворюються в нейтральні комплекси. Окислювання з добавками хлористого вуглецю здатне гетерувати не тільки металеві домішки, але й ОДУ.

Відпал в "активних" газових сумішах може бути використаний для зменшення вмісту в напівпровідниковому матеріалі домішок металів. У процесі високотемпературного відпалу компоненти газової суміші взаємодіють із кремнієм або домішками металів у ньому, у результаті чого й відбувається очищення напівпровідникового матеріалу від забруднень.

Для очищення приповерхневої області кремнієвих пластин від небажаних домішок часто використовують метод внутрішнього гетерування. Даний метод заснований на використанні кисню, звичайно присутнього в кремнії. Критичним параметром при внутрішньому гетеруванні є локальна концентрація атомів кисню. При концентраціях кисню вище критичної починається його виділення по внутрішній частині пластини у вигляді преципітатів складу  $\text{SiO}_x$ , навколо яких існують механічні напруги, що приводять до утворення дислокацій і інших дефектів, що є центрами гетерування. Для створення таких



преципітатів звичайно використовують високотемпературні відпали кремнієвих пластин з концентрацією кисню вище критичної.

Даючи оцінку методам даної групи слід зазначити наступне. Перевагою методів є їхня простота, відсутність необхідності в спеціальному устаткуванні. До недоліків "хлорного" гетерування можна віднести його токсичність і корозію устаткування при використанні даного методу. "Внутрішнє" гетерування дозволяє одержати високу ємність гетера, що працює протягом усього процесу виготовлення приладу. Основним обмеженням цього методу є значна тривалість процесу. Однієї із проблем внутрішнього гетерування залишається одержання необхідного рівня й мінімального розкиду концентрації кисню як по площі пластини, так і в масі оброблюваних пластин. Іншою проблемою є відтворене й кероване одержання вільної від дефектів поверхневої зони.

В останні роки все більша увага приділяється дослідженню й розробці таких методів, у яких гетеруючі області розташовані на робочій (планарній) стороні пластини. Такі області можуть перебувати як у неробочих ділянках планарної сторони пластин, наприклад, у скрайберних доріжках, так і в безпосередній близькості від активних областей структур приладів. Застосування цих методів дозволяє зменшити механічні напруги в структурах і скоротити час гетерування в порівнянні з методами, у яких область гетера розташована на зворотній (непланарній) стороні пластини.

Вченими проводилось досліджування ефективності планарного гетерування при епітаксійному нарощуванні плівок кремнію. Як маска при створенні локальних імплантованих шарів служив шар фоторезисту після проведення фотолітографії з використанням тестового фотошаблону. Виявилось, що ділянки епітаксійної плівки, у яких підкладка була імплантована, містять велику кількість ОДУ, а також дислокаційних петель. Їхня концентрація залежить від умов імплантації іонів і товщини епітаксійної плівки. На не імплантованих ділянках не було виявлено ОДУ й дислокацій. Зразки з епітаксійними плівками піддавалися окисненню для виявлення дефектів упакування, індукованих окисненням. Як виявилось - після окиснення

кількість ОДУ в імплантованих ділянках зменшилась, а в областях, не підданих імплантації, щільність ОДУ склала  $10^5 \text{см}^{-2}$ . Було показано, що гетерування забезпечує бездефектний ріст плівки на ділянках розмірами 5x5 мм.

Таким чином, найпоширенішими типами структурних дефектів кремнію, що вносять істотний вплив на зворотні характеристики й вихід придатних приладів, є ОДУ, крайові дислокації, швидкокодифундуючі домішки і їхні скупчення. Як показав проведений аналіз, загальною проблемою більшості відомих методів гетерування структурно - домішкових дефектів у кремнії є використання високотемпературного відпалу ( $T \geq 1073 \text{ K}$ ) при їхньому здійсненні. Проведення подібного відпалу не бажано для багатьох типів кремнієвих діодів (особливо після завершення формування р - n переходу). Крім того багато з розглянутих методів гетерування нетехнологічні, що утрудняє їхнє впровадження у виробництво.

## **КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 2**

1. Що являє собою дислокація?
2. Яким чином ОДУ негативно впливають на параметри діодів?
3. Які властивості мають точкові дефекти в кремнії?
4. Охарактеризуйте ростові дефекти.
5. Дайте оцінку технологічно внесеним дефектам.
6. Як впливають на параметри діодів домішки тяжких металів?
7. Як впливають на параметри діодів поверхневі ефекти?
9. Дайте оцінку швидкокодифундуючим домішкам.
10. Що являють собою глибокі центри в кремнії?
11. Дайте оцінку металевим преципітатам.
12. В чому сутність без дислокаційного кремнію?
13. Охарактеризуйте дефекти за Френкелем.
14. В чому сутність свірл-дефектів?
15. Охарактеризуйте явище зародження дислокацій в кремнії.
16. В чому сутність смуг ковзання?
17. Що представляє собою генерування?

18. Охарактеризуйте основні методи генерування структурних дефектів в кремнії.
19. Які параметри характеризують процес гетерування?
20. Охарактеризуйте метод гетерування порушеним шаром.
21. В чому сутність генерування за допомогою відпалу в газовому середовищі?
22. Дайте оцінку дифузійним методам генерування.

## РОЗДІЛ 3. ОСНОВНІ МЕТОДИ ДИФУЗІЇ ДОМІШОК В КРЕМНІЇ

### 3.1. Фізичні основи дифузії

Перенесення речовини, обумовлене хаотичним тепловим рухом атомів, у напрямку зменшення їхньої концентрації називається *дифузією*.

Процеси дифузійного легування напівпровідникових матеріалів з метою створення шарів з різним типом електропровідності широко використовуються при виготовленні різних класів дискретних напівпровідникових приладів і складних інтегральних мікросхем). Дифузія домішок у напівпровідниковій технології є одним з найбільш розповсюджених процесів одержання р-n переходів і n-n+, p-p+ - контактів. Основні достоїнства методу дифузії - це керованість процесу, можливість прогнозування і розрахунку профілів розподілу домішок в обсязі напівпровідникового кристала (підкладки) і простота проведення.

Для одержання р-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  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , галію  $-10^{20}$ , миш'яку  $-10^{20}$ , фосфору  $-10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Переважним механізмом дифузії цих домішок є дифузія по вакансіях. Відмінною рисою є те, що швидкість дифузії елементів III групи в кремнії на 1-1,5 порядку вище, ніж елементів V групи.

#### 3.1.1. Механізми дифузії в напівпровідниках.

У реальних кристалічних ґратах атоми за певних умов можуть мати велику волю пересування і переміщатися з одних вузлів ґрат в інші.

Перенос речовини, обумовлений хаотичним тепловим рухом атомів, у напрямку зменшення їхньої концентрації називається *дифузією*. Дифузія в кристалі, що знаходиться в стані хімічної рівноваги ( однорідний хімічний склад, однорідний розподіл дефектів ), називається *самодифузією*. Дифузія атомів у кристалі при наявності градієнта концентрації речовини зветься *гетеродифузією*, *хімічною дифузією* або просто *дифузією*. На рис.3.1 за

допомогою спрощених двовимірних кристалічних ґрат з параметром ґрат  $a$  схематично показані можливі атомні моделі процесу дифузії.

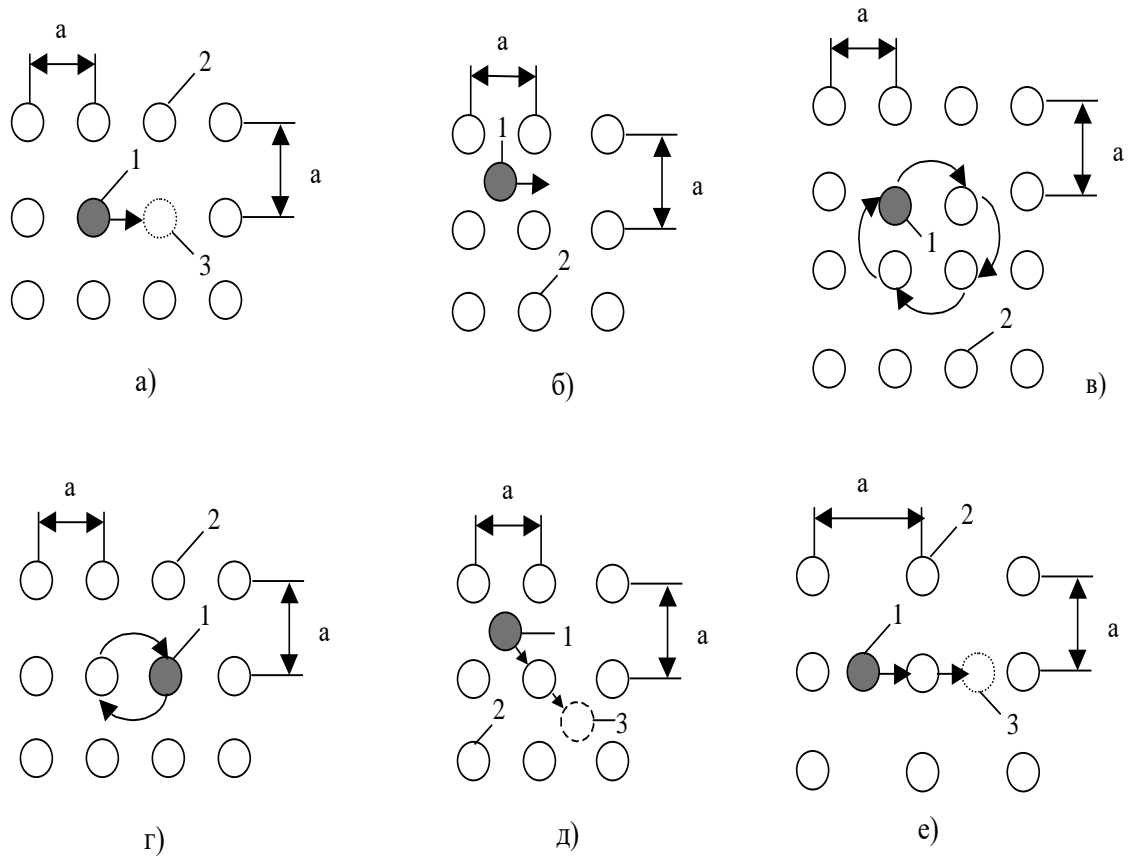


Рис 3.1. Моделі атомних механізмів дифузії в напівпровідникових монокристалах:

- а) вакансійний механізм;
  - б) міжвузельний механізм; в) кільцевий механізм;
  - г) обмінний механізм;
  - д) механізм непрямого переміщення поміж вузлів (естафетний);
  - е) краудіонний механізм;
- 1- атом домішки, 2- власний атом, 3- вакансія

Вакансійний механізм (рис.3.1, а), обумовлений наявністю в монокристалі крапкових дефектів (вакансій – порожніх, незайнятих вузлів кристалічних ґрат і міжвузельних атомів). При підвищеній температурі атоми у вузлах кристалічних ґрат коливаються поблизу рівноважного положення. Час від часу вони здобувають енергію, достатню для того, щоб вилітати з вузла, і стають міжвузельними. У ґратах з'являється вакансія. Сусідній атом, будь то атом домішки або власний атом напівпровідникового матеріалу, може

мігрувати на місце цієї вакансії. Якщо мігруючий атом є власним, то відбувається самодифузія, а якщо домішковий – домішкова дифузія.

Механізм дифузії, при якому атом переходить з одного положення в інше, не потрапляючи при цьому у вузли кристалічних ґрат, називається механізмом прямого переміщення атомів поміж вузлів (рис.3.1, б). Реалізація цього механізму найбільш ймовірна у випадку дифузії атомів малих розмірів. Енергія активації, необхідна для дифузії міжвузельних атомів, нижче енергії активації для дифузії атомів ґрат по вакансійному механізму, тому що перші слабкіше зв'язані з ґратами.

При кільцевому обміні (рис.3.1, в) три, чотири або більше число атомів узгоджено переміщаються на одну міжатомну відстань. Обмін місцями двох сусідніх атомів (рис.3.1, г) є найпростішим актом дифузії. Однак, при цьому в щільно упакованій структурі, атом повинний перебороти великий потенційний бар'єр, що обумовлено необхідністю зсуву сусідніх атомів. У випадку кільцевого переміщення атомів потенційний бар'єр, подоланий кожним атомом, менше. Однак імовірність здійснення такого дифузійного механізму зменшується зі збільшенням кількості атомів у кільці за рахунок зростання сумарної енергії, затрачуваної на елементарний акт переміщення.

На рис.3.1, д показаний рух міжвузельних атомів, коли в процесі переміщення вони витісняють атом ґрат і заміщають його; витиснутий атом у свою чергу стає міжвузельним. Таке переміщення власних або домішкових атомів називають механізмом непрямого переміщення атомів по міжвузлях або естафетним механізмом. З зазначеним механізмом безпосередньо пов'язаний і краудіонний механізм, при якому міжвузельний атом, розташований посередині між двома вузлами ґрат, переміщається до одного з них, зміщаючи при цьому атом, розташований у вузлі. Витиснутий атом стає міжвузельним (рис.3.1, е).

Дисоціативний механізм дифузії. У напівпровідниках із ґратами алмаза досить поширена так називана дисоціативна дифузія, механізм якої складається як би з декількох процесів - утворення дефекту Френкеля, незалежної міграції вакансій, що утворилися, і міжвузельного атома, їхньої рекомбінації. При цьому одночасно частина домішки дифундує по

міжвузельному, а частина по вакансійному механізму (по вузлах). Типовим прикладом є дифузія міді в кремнії, германії й арсеніді галію. Мідь, розміщуючись у вузлах поводитья в цих напівпровідниках як акцептор і дифундує по вакансіях, а розташовуючись і дифундує між вузлів, поводитья як донор. Але швидкість дифузії, що спостерігається реально, виявилася значно більше, ніж очікували виходячи з вакансійного механізму дифузії і набагато менше, ніж повинна була бути при міжвузельному механізмі дифузії.

Франк і Тарнбалл припустили, що елементарному актові дифузії акцепторної міді передє дисоціація з утворенням міжвузельної донорної міді.  $Cu_{m.y.}$  і вакансії ( у кремнії  $V_{Si}$  ). Потім  $Cu_{m.y.}$  і вакансія дифундують роздільно з різною швидкістю .

$Cu_{m.y.}$  дифундує швидше, але тільки до зустрічі з іншою вакансією; при рекомбінації якої атом міді знову розміщається у вузлі ґрат  $Cu_y$ . У результаті створюється видимість аномально швидкої дифузії акцепторної міді  $Cu_y$ .

### 3.1.2. Розподіл домішок у процесі дифузії.

Процес дифузії описується рівняннями, що носять назви першого і другого законів Фіка.

Перший закон Фіка встановлює, що при наявності в якомусь середовищі градієнта концентрації домішки  $dN/dx$ , виникає спрямований дифузійний потік атомів домішки, що прагне вирівняти концентрацію:

$$J = -D \left( \frac{dN}{dx} \right), \quad (3.1)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії, який чисельно дорівнює кількості атомів домішки, що проходять за одиницю часу через одиничну площину, нормальну до напрямку дифузії при градієнті концентрації домішки рівному одиниці. Знак мінус у правій частині вираження (3.1) указує на те, що дифузійне переміщення атомів відбувається у бік зменшення концентрації.

Залежність коефіцієнта дифузії від температури описується формулою Ареніуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (3.2)$$

де  $D_0$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) - константа дифузії;  $D_0 = D_0 \cdot a^2/\tau_0$ , де  $D_0$  - коефіцієнт, що залежить від структури кристалу і механізму дифузії,  $a$  - період кристалічних ґрат,  $\tau_0$  – постійна, порівняна з періодом власних коливань атомів у вузлах ґрат ( $10^{-13}$  с);  $E$  - енергія активації процесу дифузії;  $k$ - постійна Больцмана ;  $T$  – абсолютна температура.

Для конкретного випадку дифузії бору в кремній рівняння (3.2) приймає вигляд:

$$D = 10,5 \exp\left(\frac{-3,69}{kT}\right). \quad (3.3)$$

Другий закон Фіка виводиться з першого при допущенні, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації:

$$\frac{dN}{dt} = D \left( \frac{d^2N}{dx^2} \right), \quad (3.4)$$

де  $dN/dt$  – зміна концентрації домішки, що дифундує, у часі.

Другий закон Фіка виражає основний закон дифузії, він визначає концентрацію домішки, що вводиться в напівпровідник, у будь-який момент часу на будь-якій відстані від поверхні при заданій температурі дифузії.

Розподіл легуючої домішки по глибині дифузійного шару  $N = f(x)$  для конкретних умов дифузії знаходиться шляхом рішення основного рівняння дифузії (рівняння другого закону Фіка).



При технічній реалізації процесу розрізняють дві принципові можливості класичної дифузії: дифузію домішок з газової фази (з нескінченного джерела) і дифузію домішок з твердої фази (з обмеженого джерела).

**Дифузія домішок з нескінченного джерела.** У цьому випадку поверхнева концентрація  $N_s$  залишається постійною протягом усього процесу дифузії (рис. 3.2).

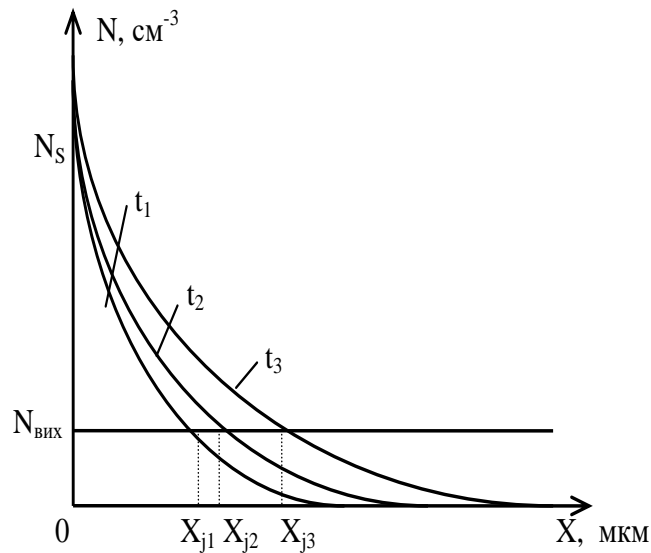


Рис 3.2. Розподіл домішки при дифузії з нескінченного джерела:  
 $N_{\text{вих}}$  – концентрація легуючої домішки в вихідній пластині;  $N_s$  – поверхнева концентрація домішки;  $X_{j1}$ ,  $X_{j2}$ ,  $X_{j3}$  – глибина залягання р-п переходу при часі дифузії відповідно  $t_1$ ,  $t_2$ , і  $t_3$  ( $t_1 < t_2 < t_3$ )

Вирішуючи рівняння (3.4) при використанні відповідних граничних умов, одержимо розподіл домішки по глибині дифузійного шару

$$N(x, t) = N_s \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = N_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3.5)$$

де  $N(x, t)$  – концентрація домішки на глибині  $x$  в момент часу  $t$ ;  $x$  – глибина дифузії;  $\operatorname{erf}$  (від error function) – функція помилок Гауса;  $\operatorname{erfc}$  (від error function complementaru) – доповнення функції помилок Гауса до одиниці. Такий вид дифузії називають загонкою домішки.

Для допустимого спрощення замість  $\operatorname{erfc}$  - функції можна використовувати апроксимацію:

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx \exp \left[ - \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + 0,3 \right)^2 \right]. \quad (3.6)$$

Для цього випадку глибина залягання  $p$  -  $n$  переходу:

$$x_j = 2\sqrt{Dt} \left( \sqrt{\ln(N_{\text{вих}} / N_{s3})} - 0,3 \right), \quad (3.7)$$

де  $N_{\text{вих}}$  – концентрація домішки в вихідній пластині, в яку проводиться дифузія домішки;  $N_{s3}$  – поверхнева концентрація домішки при проведенні першої стадії дифузії (загонки), яка дорівнює граничній розчинності домішки при температурі процесу дифузії;  $D_3$ ,  $t_3$  – коефіцієнт дифузії та час дифузії, які відповідають першій стадії дифузії.

**Дифузія домішок з обмеженого джерела.** Якщо після проведення першої стадії дифузії (загонки) необхідно провести заглиблення одержаного  $p$  –  $n$  переходу, то проводять другу стадію дифузії без використання зовнішнього джерела дифузії. В цьому випадку відбувається тільки перерозподіл домішки, яка була введена в пластину впродовж першої стадії дифузії (рис.3.3). Такий вид дифузії називають розгонкою домішки.

Дифузія ведеться з нескінченно тонкого шару  $h$  (рис.3.4), у якому міститься домішка, загальна кількість якої визначається за формулою:

$$Q = \int_0^{\infty} N(x,t) dx, \quad (3.8)$$

де  $Q$  – загальна кількість домішки, введеної у напівпровідник через  $1 \text{ см}^2$  поверхні за час першої стадії дифузії.

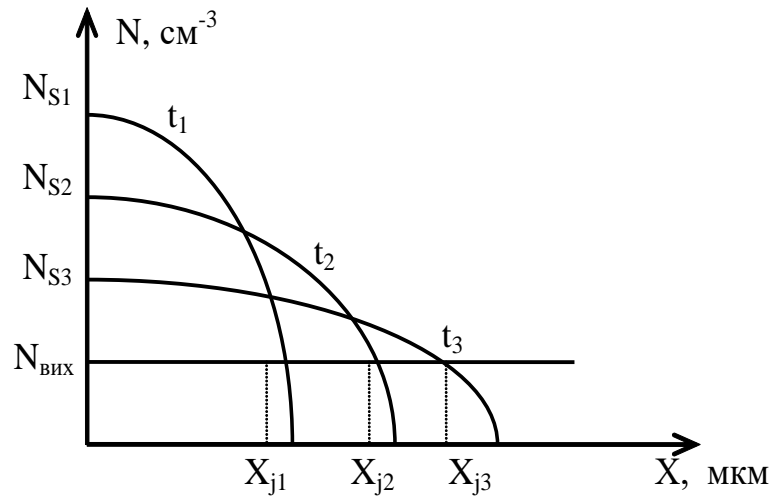


Рис.3.3. Розподіл домішки при дифузії з обмеженого джерела:  
 $N_{\text{ВИХ}}$  – концентрація легуючої домішки в вихідній пластині;  $N_{S1}$ ,  $N_{S2}$ ,  $N_{S3}$  –  
 поверхнева концентрація домішки при часі дифузії відповідно  $t_1$ ,  $t_2$ , і  $t_3$   
 ( $t_1 < t_2 < t_3$ );  $X_{j1}$ ,  $X_{j2}$ ,  $X_{j3}$  – глибина залягання р-п переходу при часі дифузії  
 відповідно  $t_1$ ,  $t_2$ , і  $t_3$  ( $t_1 < t_2 < t_3$ )

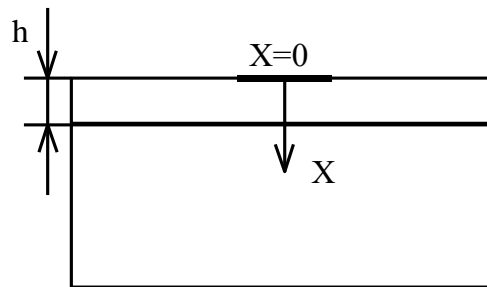


Рис.3.4. Схема дифузії домішки, зосередженої в  
 нескінченно шарі h

Рішення рівняння (3.4) при використанні відповідних граничних умов дає розподіл домішки по глибині дифузійного шару:

$$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D_p t_p}\right), \quad (3.9)$$

де  $D_p$ ,  $t_p$  – коефіцієнт дифузії та час дифузії, які відповідають другій стадії дифузії;

Глибина залягання домішки після другої стадії дифузії (розгонки) визначається за формулою:

$$x_j = 2\sqrt{D_p t_p} \sqrt{\ln(N_{sp} / N_{вих})}, \quad (3.10)$$

де  $N_{sp}$  - поверхнева концентрація домішки після другої стадії дифузії.

Оскільки відношення концентрації домішки після другої стадії дифузії  $N_{sp}$  значно перевищує концентрацію домішки в вихідній пластині  $N_{вих}$  (зазвичай  $N_{sp} / N_{вих} \approx 10^4$ ), то із формули (3.10) одержуємо:

$$x_j = 6\sqrt{D_p t_p}. \quad (3.11)$$

Похибка розрахунку  $x_j$  за формулою (3.11) не перевищує 10%.

## **3.2. Технологічні основи дифузії домішок в кремній та використовувані дифузанти**

### **3.2.1. Технологічний процес дифузії домішок в кремній використанням рідких джерел.**

Сутність методу дифузії з рідких джерел полягає в наступному. Пластини кремнію поміщають у кварцову трубу, що перебуває усередині нагрітої озонної печі (рис.3.5). Через трубу пропускається потік газу-носія, найчастіше азоту або аргону, до якого додається домішка джерела дифузанта, що перебуває при звичайних умовах у рідкому стані. Крім того, у газову суміш на увесь час або на частину часу процесу додається деяка кількість кисню. Метод в основному використовується для дифузії бору й фосфору, причому як джерела дифузанти застосовують такі речовини, як  $PCl_3$ ,  $POCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $VBr_3$  і борнометилловий ефір.

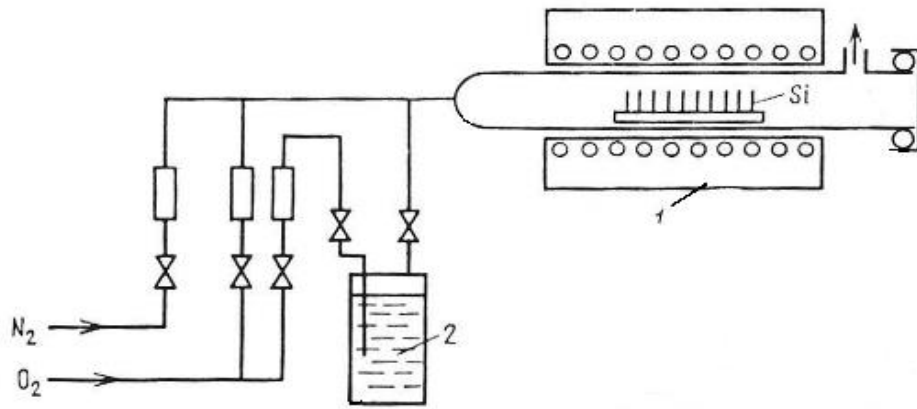
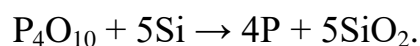
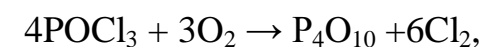


Рис. 3.5. Дифузія в потоці газу-носія з рідкого джерела:  
1 –одноронна піч; 2 - рідке джерело

Рідкі джерела дозволяють двоступенчато розбавляти пари потоку газу, що проходить через дозатор, з загальним потоком, що йде безпосередньо у кварцову трубу. Схема дифузії при використанні рідкого джерела дифузії представлена на рис. 3.5.

Розглянемо дифузію з рідкого джерела, коли в якості рідкого джерела використовується  $\text{POCl}_3$ . Через барботер з  $\text{POCl}_3$  може пропускатися або азот, або кисень, або їхня суміш. Двоступінчасте розведення забезпечує можливість одержання малих концентрацій  $\text{POCl}_3$  у газовій суміші. Температура  $\text{POCl}_3$  може мінятися в інтервалі  $(15 - 40)^\circ\text{C}$  (зручніше за все підтримувати її близько  $20^\circ\text{C}$ ). Повний потік газу становить 2 л/хв. Якщо пропускати через піч  $\text{POCl}_3$  у струмі інертного газу, то в результаті реакцій, що відбуваються на поверхні кремнію, будуть, очевидно, виходити  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{PCl}_3$  і вільний  $\text{Cl}_2$ , який буде травити поверхню кремнію. Це звичайно й спостерігається під час відсутності кисню. При достатньому змісті кисню в газовій суміші травлення буде припинятися зростаючою плівкою окисла :



Додаткове окислювання кремнію буде викликатися киснем, що перебуває в газовій суміші. Двоокис кремнію, реагуючи з  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , буде утворювати

фосфорно-силікатне скло, з якого й буде йти дифузія в кремній. Як і при дифузії у двозонних печах, найкраща однорідність буде досягтися при насиченні скла фосфором і при досить високій поверхневій концентрації фосфору в кремнії. Також було встановлено, що при високих температурах і порівняно високих ( $\sim 0,2 - 0,3 \%$ ) концентраціях  $\text{POCl}_3$ , коли виходять низькі значення  $\rho_s$ , результати найбільш відтворені й найменше залежать від змісту кисню. При малих концентраціях  $\text{POCl}_3$  (порядку  $0,02 \%$ ) і при низьких температурах залежність результатів від змісту  $\text{O}_2$  досить різка, але зате є можливість одержувати  $\rho_s$  порядку декількох сотень Ом на квадрат. Слід зазначити, що щоб уникнути ушкодження поверхні кремнію в процесі дифузії  $\text{POCl}_3$  доцільно пропускати не відразу, а через невеликий час після початку пропускання азоту з киснем.

Альтернативним рідким джерелом для дифузії фосфору є трибромід фосфору  $\text{PBr}_3$ , що має чудові гетеруючі властивості, у порівнянні з  $\text{POCl}_3$ , і робочу температуру  $170^\circ\text{C}$ .

До рідких джерел для дифузії бору відноситься триметилборат  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$  і трибромистий бор  $\text{BBr}_3$ , які окисляються з утворенням  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  $\text{BBr}_3$  – галоген і може служити одночасно геттером металевих домішок у процесі дифузії. Схема установки для дифузії бору з  $\text{BBr}_3$  така ж, як на рис. 3.5. Швидкість потоку  $\text{N}_2$  над  $\text{BBr}_3$  дорівнює декільком кубічним сантиметрам у хвилину, а загальна швидкість газового потоку близько  $1$  л/хв. Кількість  $\text{O}_2$ , що додається, невелика, кілька десятків кубічних сантиметрів за хвилину, але, як і при дифузії фосфору з  $\text{POCl}_3$ , відсутність  $\text{O}_2$  може привести до небажаних наслідків - у цьому випадку до появи на поверхні кремнію нерозчинних нальотів чорного кольору. Однак при використанні  $\text{BBr}_3$ , як і будь-якого іншого галогенного джерела, можливе утворення ямок травлення, якщо завищено концентрацію пари  $\text{BBr}_3$  або концентрація кисню в потоці газу мала. Іншим недоліком є можливість засмічення газової системи порошкоподібним  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а в результаті – невідтворюваність значень поверхневої концентрації.

До переваг методу дифузії з рідких дифузантив варто віднести те, що його здійснення просто й що не потрібно другої високотемпературної зони. Крім

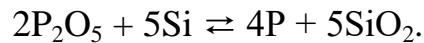
того, метод дозволяє здійснювати безперервним чином процес, що трохи нагадує двостадійну дифузію (коли потік  $\text{POCl}_3$  або  $\text{VBr}_3$  пропускається над кремнієм тільки протягом частини процесу). Цей процес не можна вважати звичайною двостадійною дифузією, тому що перед другою стадією з поверхні не видається фосфорно-силікатне або боро-силікатне скло. Метод дозволяє здійснити процес у замкнутій системі й не вимагає частої зміни джерела.

### **3.2.2. Технологія дифузійного легування кремнію з використання твердих джерел домішок.**

Найпоширенішими твердими джерелами дифузії бору в кремній є окис бору  $\text{B}_2\text{O}_3$  і борна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (обидві у вигляді порошку), які розкладаються при  $200^\circ\text{C}$  з утворенням  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Ефективний випар  $\text{B}_2\text{O}_3$  починається з  $770 - 800^\circ\text{C}$ , а максимальна температура, до якої звичайно нагрівають  $\text{B}_2\text{O}_3$ , дорівнює  $1200^\circ\text{C}$ . Джерело дифузанта необхідно вводити в піч повільно, щоб запобігти його скипанню й витікання з контейнера й забруднення самого реактора, що у цьому випадку стає додатковим джерелом домішки. Елементарний металевий бор звичайно непридатний для дифузії в потоці газу через низький тиск його пари.

Дифузію бору в напівпровідниковий матеріал з використанням борної кислоти проводять у відкритій трубці двозонної печі або в контейнері в атмосфері повітря. Після проведення дифузії на поверхні напівпровідникових пластин утворюються плівки, стійкі до кислот і лугів. Після дифузії цю плівку видаляють механічним способом.

Як тверде джерело фосфору звичайно використовується безводна п'ятиокись фосфору  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Температура її випару повинна підтримуватися в інтервалі  $215 - 300^\circ\text{C}$ , тому що при більше високих температурах випар повністю відбувається за занадто короткий час, а при більше низьких температурах значення концентрації погано відтворюються. Застосовуються й інші сполуки, що містять фосфор, наприклад, фосфат амонію  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , однак кінцевою стадією в обох випадках є взаємодія пари  $\text{P}_2\text{O}_5$  з поверхнею кремнієвої підкладки:



Фосфоросилікатне скло (ФСС), що утворилось - рідина при температурі дифузії.

Використання одно- і двоосновних фосфатів амонію вимагає більше високих, чим для  $P_2O_5$ , температур джерела 450 – 900°C. Вони також менш чутливі до вологи, у цьому їхня головна перевага над  $P_2O_5$ .

Елементарний червоний фосфор застосовується рідко. Тиск його пари мінливий, тому відтворюваність поверхневої концентрації низька.

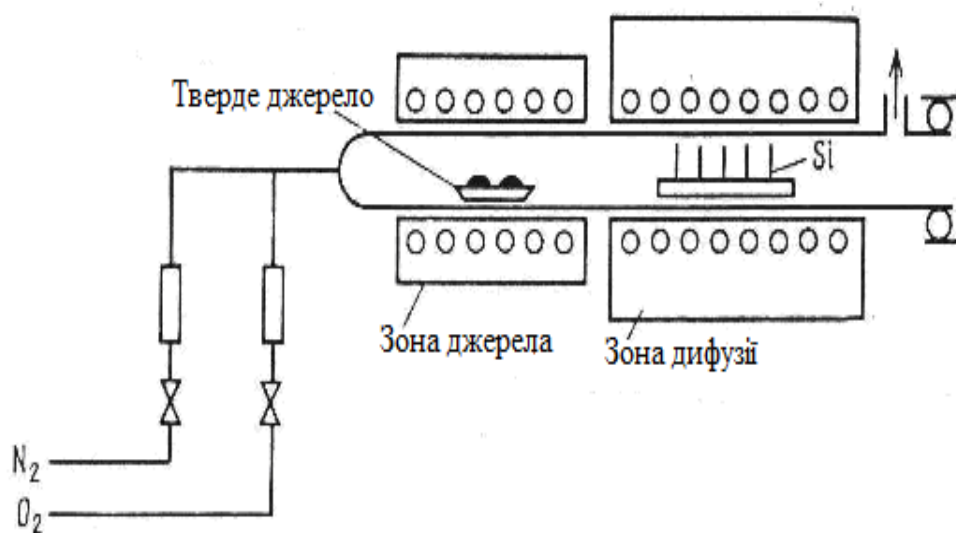


Рис. 3.6. Дифузія в потоці газу-носія із твердого джерела

Найвищою продуктивністю дифузія із твердих джерел здійснюється в проточній системі (рис. 3.6). Цей спосіб дифузії здійснюється в інертному середовищі, завдяки чому параметри легування не залежать від кінетики хімічної реакції, однак метод вимагає спеціальних печей (печей із двозонним профілем температури), а його відтворюваність визначається розподілом температур і швидкості газу-носія.

До недоліків дифузії з роздільних твердих джерел можна також віднести недостатню відтворюваність значень поверхневої концентрації через складність точної підтримки концентрації пари джерела й через зміну площі випару при розтіканні джерела, що добре змочує поверхню контейнера. Крім того, важко одержати низькі поверхневі концентрації й неможливо провести відпал у чистій



газовій атмосфері, тому що пари джерела на всьому протязі процесу перебувають у газовій фазі.

При методі дифузії з використанням твердих планарних джерел (ТПД) пластини кремнію й ТПД встановлюють у кварцовій касеті паралельно один одному (рис. 3.7), вводять у реакційну зону дифузійної печі й витримують у ній заданий час. Газоподібний окисел легуючого елемента, що виділяється твердим джерелом, дифундує до поверхні кремнію й взаємодіє з ним з утворенням шару скла, з якого відбувається дифузія домішок в глибину пластини.

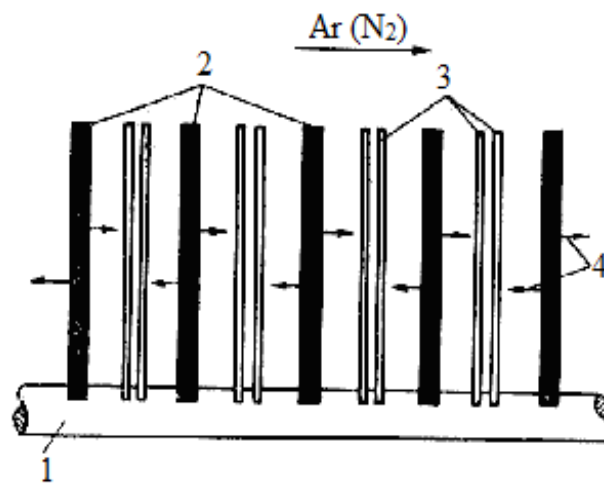


Рис. 3.7. Розміщення ТПД й пластин кремнію у кварцовій касеті:  
1- кварцова касета; 2 - ТПД; 3 - пластини кремнію; 4 - пари  $P_2O_5$

Параметри дифузійних шарів визначаються температурою й часом дифузії, а також тиском газоподібного окислу легуючого елемента. Оскільки останній утвориться безпосередньо в реакційній зоні в результаті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в матеріалі джерела при нагріванні, параметри дифузії практично не залежать від швидкості газу-носія. Таким чином, спосіб дифузії з використанням ТПД позбавлений основних недоліків методів із застосуванням рідких і газоподібних джерел, а також твердих окислів легуючих елементів і має ряд істотних переваг:

- висока продуктивність за рахунок великої щільності завантаження пластин кремнію й можливість використання всієї робочої зони дифузійної печі;

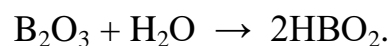
- гарна відтворюваність параметрів дифузійних шарів завдяки зведенню до мінімуму числа технологічних факторів, що впливають на них, і простоті керування процесом;
- однорідність рівня легування по поверхні, що особливо істотно у зв'язку з тенденцією переходу на пластини великого діаметра;
- простота використовуваного технологічного встаткування;
- висока економічність.

Основним матеріалом для виготовлення твердих джерел бору є нітрид бору (BN). Завдяки фізико-хімічним і механічним властивостям BN тверді джерела на його основі відрізняються стабільністю й тривалим терміном служби. Перед експлуатацією ТПД на основі BN окисляють із метою утворення на його поверхні тонкого шару  $B_2O_3$ , що при температурах дифузії 700 – 1250°C перебуває в рідкому стані. Перехід  $B_2O_3$  у газову фазу відбувається в результаті його випару.

Іншим напрямком у створенні ТПД бору є використання матеріалів, що містять  $B_2O_3$  у зв'язаному вигляді, що виділяється при нагріванні безпосередньо в процесі дифузії. Тверді джерела такого типу можуть застосовуватися без попереднього окислювання.

Термічне окислювання BN у процесі експлуатації джерел проводиться в міру випару  $B_2O_3$ . Процес дифузії може проводитися як в інертному середовищі (Ar,  $N_2$ , He), так і в окисній (5 – 10% кисню), що перешкоджає утворенню на поверхні пластини кремнію плівок типу Si - B, які практично не розчиняються у рідких травниках.

Термодинамічний аналіз системи  $B_2O_3$  -  $H_2O$  показав, що при температурах дифузії можливе утворення в газовій фазі метаборної кислоти:



Рівновага цієї реакції дуже відчутна до концентрації  $H_2O$  у системі. Установлено, що тиск  $HBO_2$  на кілька порядків перевищує тиск  $B_2O_3$ . Оскільки тиск  $H_2O$  у звичайній дифузійній системі не нижче 30Па (чому сприяє

також висока гігроскопічність  $B_2O_3$ ), основним компонентом газової фази є  $HBO_2$ , а не  $B_2O_3$ . Підвищений (у порівнянні з рівноважним тиском  $B_2O_3$ ) зміст бору в газовій фазі, а також більш високі значення коефіцієнта дифузії  $HBO_2$ , сприяють підвищенню рівня легування кремнію й можливості створення дифузійних шарів з поверхневою концентрацією, близькою до межі розчинності. З іншого боку, для одержання відтворених результатів дифузії необхідний точний контроль змісту вологи в системі, що ускладнюється гігроскопічністю  $B_2O_3$ .

Незважаючи на розробку вдосконалених процесів з використанням ТПД на основі  $BN$ , необхідність проведення періодичного окислювання залишається їхнім істотним недоліком.

У якості ТПД фосфору використовується нітрид фосфору, фосфід кремнію або матеріали, що містять  $P_2O_5$  у зв'язаному вигляді, що виділяється при термічному розкладанні (метафосфат алюмінію, пірофосфат кремнію).

Широке використання одержали ТПД на основі нітриду фосфору ( $PN$ ). Перед початком процесу дифузії пластини нітриду фосфору термічно окисляються для утворення на поверхні шару  $P_2O_5$ . Оскільки тиск насиченої пари  $P_2O_5$  при температурах дифузії має високе значення, за час одного процесу відбувається повний її випар. У зв'язку із цим операцію окислювання необхідно проводити перед кожним процесом.

Нітрид фосфору може використовуватися й без попереднього окислювання, якщо до складу газу-носія ввести деяку кількість кисню або парів води, у результаті чого відбувається утворення  $P_2O_5$  безпосередньо в зоні реакції.

ТПД на основі нітриду фосфору програють нітриду бору по механічним властивостях і теплостійкості, що обумовлено фізико-хімічними властивостями нітриду фосфору :

- нестабільністю сполуки й високою швидкістю розкладання при порівняно низьких температурах (нітрид фосфору складається із суміші  $PN$ ,  $P_4N_6$ ,  $P_3N_5$ , а також аморфного  $PN$  з мольним співвідношенням  $N/P$  0,9 – 1,7,

починає розкладатися при температурі 500°C і інтенсивно розкладається при 850 – 900°C у інертному середовищі;

- високою гігроскопічністю  $P_2O_5$ , що утворюється в окисному середовищі при температурах вище 150°C на поверхні PN (наявність шару  $H_3PO_4$  є причиною виникнення напруг, що приводять до деформації твердих джерел).

Тверді джерела на основі нітриду фосфору не знаходять широкого застосування через нестабільність властивостей, низького терміну служби й складності консервації. Технологічний процес із їхнім використанням вимагає попереднього окислювання або проведення дифузії в окисному середовищі, що нівелює основні переваги твердих джерел у порівнянні із традиційними способами дифузії.

Для одержання ТПД фосфору також може бути використаний метафосфат алюмінію ( $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ ). Він являє собою сполуку з високим змістом п'ятиокису фосфору, що розкладається при температурах 700 – 1200°C :



Тиск, який створює  $P_2O_5$ , достатній для проведення дифузії фосфору в кремній у широкому інтервалі температур. Вченими розроблено спосіб одержання ТПД фосфору на основі склокерамічного метафосфата алюмінію. Джерело виготовляється у вигляді диска за технологією, що включає наступні етапи:

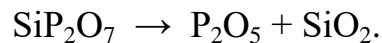
1. Плавлення скла  $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$  при температурі 1500°C у закритому контейнері при надлишковому тиску  $P_2O_5$ . По закінченні плавлення скло містить 19 – 30 мас. %  $Al_2O_3$  і 70 – 81 мас. %  $P_2O_5$ ;
2. Виливання скла в нагріту графітову форму;
3. Кристалізація скла;
4. Розрізання злитка на диски товщиною 1 мм.

Диски на основі склокерамічного метафосфата алюмінію мають достатню теплостійкість, що дозволяє їхню експлуатацію до температур 1150 – 1200°C

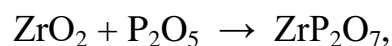
при діаметрі 38 мм. Тверде планарне джерело на основі метафосфата алюмінію має ряд переваг у порівнянні з раніше розглянутими. Високий зміст активного п'ятиокису фосфору (до 50 мас. %) забезпечує його тривалий термін служби (кілька сотень годин).

Основним недоліком склокерамічного джерела на основі  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  є низька пористість, тому що швидкість виділення  $\text{P}_2\text{O}_5$  змінюється в процесі роботи внаслідок утворення на його поверхні шару  $\text{AlPO}_4$ , що утрудняє вихід п'ятиокису фосфору з більше глибоких шарів джерела. Це приводить до зміни параметрів джерела в процесі його експлуатації.

Для створення твердих планарних джерел фосфору можна також використовувати пірофосфат кремнію. Термічне розкладання  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  відбувається відповідно до рівняння реакції:



Рівноважний тиск  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температурах (950–1100)°C над пірофосфатом кремнію значно вищий, ніж над метафосфатом алюмінію. Через високу швидкість розкладання пірофосфата кремнію при температурах дифузії в чистому вигляді для створення ТПД він не використовується. Для зменшення швидкості розкладання, збільшення механічної міцності й підвищення терміну служби до складу джерел вводять пасивуючий інертний матеріал. Спочатку як інертний матеріал використовували двоокис цирконію  $\text{ZrO}_2$ . Суміш порошоків  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  піддавали гарячому пресуванню при температурах 800 – 1500°C. Отримані циліндричні бруски розрізали на пластини товщиною (0,5 – 1) мм. Недоліком таких джерел є протікання реакції:

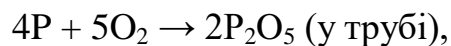
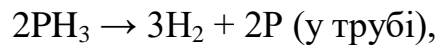


що приводить до зв'язування частини  $\text{P}_2\text{O}_5$  у вигляді пірофосфата цирконію, що являє собою термічно стабільну сполуку до температур порядку 1400°C. У результаті знижується термін служби джерел.

### 3.2.3. Технологія легування кремнію з використанням газоподібних дифузантив.

Дифузія домішок у кремній може також здійснюватися з газоподібних джерел – гідридів фосфору, бору й миш'яку – фосфіну  $\text{PH}_3$ , диборану  $\text{B}_2\text{H}_6$  і арсіни  $\text{AsH}_3$ , а також з  $\text{BCl}_3$ .

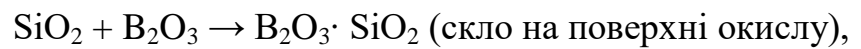
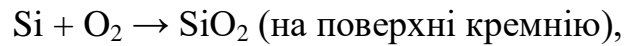
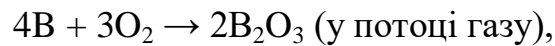
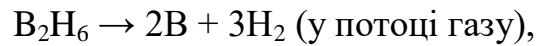
Схема установки для дифузії фосфору з використанням фосфіну нагадує схему на рис. 3.5 з тією різницею, що джерелом дифузанта служить не потік газу носія, пробулькуючий над рідким джерелом, а балон, що містить суміш  $\text{PH}_3$  і інертний газ, наприклад аргон. Як газ-носій може використовуватися азот у суміші з киснем. Систематичне вивчення результатів дифузії при різних температурах залежно від концентрації фосфіну й кисню показало слабку залежність результатів від цих величин у досить широких межах. У процесі дифузії з фосфіну проходять слідувачі реакції :



Водень, що утворюється, з'єднуючись із киснем, дає пари води, що утворить із  $\text{P}_2\text{O}_5$  ортофосфорну кислоту. Тому що й вона досить летуча й добре реагує із кремнієм, це, як видно, не позначається на результатах дифузії. Дифузія з фосфіну дозволяє відтворено одержувати  $\rho_s$  від 0,2 до 200 Ом/□ (у діапазоні температур 800 – 1200°C при об'ємних концентраціях  $\text{PH}_3$  від 0,05 до 2%), а при більше низькій температурі 750°C і при змісті кисню 50% і фосфіну 0,1% можливе одержання  $\rho_s$  близько 1000 Ом/□. До недоліків даного методу дифузії фосфору є утруднене регулювання концентрації фосфору, тому що стінки із кварцового скла поглинають деяку кількість  $\text{P}_2\text{O}_5$  з газу-носія протягом кожного процесу дифузії, що утворить додаткове джерело домішки.

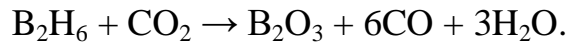
Дифузія бору з диборана здійснюється аналогічно дифузії фосфору з фосфіну. Диборан подається в суміші з аргонем і далі перед надходженням у

робочу трубу змішується з азотом і сухим киснем. При проведенні процесу дифузії мають місце наступні реакції:



Крім цього, у процесі дифузії утворюється вода, що трохи прискорює ріст плівки окисла, але робить його не настільки міцним, так що після дифузії полегшується зняття боросилікатного скла. Серед факторів, що визначають у цьому методі поверхневу концентрацію бору, слід зазначити умови, пов'язані з потоком газу: його сполука, швидкість плинину, характер плинину (ламінорний або турбулентний) і температуру процесу. Безпосередньо на поверхневу концентрацію впливають товщина й сполука боросилікатного скла, швидкість дифузії через нього  $\text{B}_2\text{O}_3$  і т. ін. Але всі ці параметри визначаються названими факторами. При зміні об'ємної концентрації  $\text{B}_2\text{H}_6$  від 1 до  $50 \cdot 10^{-4} \%$  і температури від  $1050^\circ\text{C}$  до  $1250^\circ\text{C}$  поверхнева концентрація бору може мінятися від  $10^{17} \text{см}^{-3}$  до граничної. Досить різко залежить поверхнева концентрація й від швидкості загального потоку газу. Якщо говорити про однорідність результатів, то є розкид (збільшення поверхневого опору) по ходу плинину газу. Однак все-таки цей метод дозволяє одержати малий розкид поверхневого опору в широкому інтервалі поверхневих концентрацій.

Диборан використовується розведеним на 99 % по об'єму. Тому що продуктом реакції окислювання при  $300^\circ\text{C}$  у кисні є тільки вода, то дефектів типу ямок травлення не утвориться. Для захоплення невикористаного газу на вході в трубу встановлюють уловлювач із концентрованою соляною кислотою. Якщо замість кисню використовувати вуглекислий газ, то на стадії розгонки домішки при низькій температурі  $800 - 900^\circ\text{C}$  можна досягти високої поверхневої концентрації бору:



Оскільки  $\text{CO}_2$  більше слабкий окислювач, чим кисень, у процесі дифузії кремній окисляється в меншому ступені й, отже,  $\text{SiO}_2$ , що при цьому утворюється, менше маскує поверхню кремнію від атомів бору.

При роботі з дибораном необхідно ретельно стежити за герметичністю трубопроводів дифузійної установки. Дифузію варто проводити при працюючій витяжній вентиляції й постійно контролювати концентрацію диборана в атмосфері робочого приміщення.

Трихлорид бору  $\text{BCl}_3$ , як і трибромід бору, може викликати травлення поверхні кремнію. На практиці значно складніше одержати рівномірне легування пластин по довжині човника із застосуванням  $\text{BCl}_3$ , чим  $\text{BBr}_3$ . Це обумовлено тим, що в аналогічних умовах реакція окислювання  $\text{BCl}_3$  тривала (~100 с), а  $\text{BBr}_3$  – коротка (~3 с). Отже,  $\text{BBr}_3$ , швидко окислившись до  $\text{B}_2\text{O}_3$ , може служити джерелом бору ще до того, як передній край човника із пластинами попадає в робочу зону. Реакція окислювання  $\text{BCl}_3$  прискорюється в присутності пари води, тому разом з киснем у газовий потік додають незначну кількість водню.

Із аналізу методів дифузії з газоподібних джерел можна зробити одне загальне зауваження: при занадто малому змісті  $\text{O}_2$  у газовій суміші на поверхні можуть утворюватися важко розчинні плівки.

Достоїнства методів дифузії з газоподібних джерел ті ж самі, що й у випадку дифузії з рідких джерел, і недолік той же - токсичність вихідних дифузантів.

### **3.2.4. Дифузійне легування кремнію з поверхневих джерел дифузії домішок.**

На першому етапі розробки методу дифузії з поверхневого джерела для безпосереднього нанесення на поверхню кремнієвих пластин були використані найбільш прості й доступні неорганічні сполуки, що володіють достатньою розчинністю у воді й в етиловому спирті:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,



$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  і т. ін. Ця технологія широко застосовувалася у виробництві силових напівпровідникових приладів. Розчини кислот або солей розпорошують на кремнієві пластини з пульверизатора, капають із піпетки або наносять методом занурення пластин у розчин. Потім пластини після короткочасного сушіння (для випару розчинника) піддаються високотемпературній обробці при 1000 - 1300°C для проведення дифузії.

При використанні для дифузії бору в якості дифузанта борної кислоти береться спиртовий розчин борної кислоти. Використовуючи центрифугу, на поверхню пластини наносять шар розчину борної кислоти. Після просушування пластини завантажують у касету, що плавно вводять у робочу зону печі. Дифузія бору проводиться при температурі 1050°C у плин заданого часу. Далі після охолодження пластин при 800°C, вони вивантажуються із печі.

Створення електронного шару з використанням поверхневого джерела на основі ортофосфорної кислоти здійснюється звичайно у два прийоми. На першій стадії на одну поверхню пластини наноситься дві-три краплі водного або спиртового розчину ортофосфорної кислоти, які розганяють по пластині за допомогою центрифуги. Пластини висушують і поміщають у дифузійну установку, нагріту до температури близько 1050°C, на 20 – 30 хв (залежно від поверхневої концентрації акцепторів). Після цього пластини витягають із дифузійної установки, травлять у плавиковій кислоті, а потім промивають у деіонізованій воді, висушують і поміщають у дифузійну піч, нагріту до 1150 – 1250°C, де витримують заданий час.

Ці методи нанесення дифузанта мають високу продуктивність, вимагають нескладного технологічного встаткування. Дифузія проводиться у відкритій трубці, найчастіше на повітрі. Дані методи дозволяють одержувати як низькі, так і високі концентрації легуючої домішки, причому низькі концентрації – в одноступінчастому режимі без наступного розгону. Нанесення дифузанта у вигляді розчинів неорганічних сполук на поверхню кремнію дає можливість регулювати поверхневу концентрацію бору й фосфору в межах ( $10^{17} \div 10^{21}$ )  $\text{см}^{-3}$  в основному за рахунок зміни концентрації розчину. Однак розчини простих неорганічних сполук не мають плівкоутворювальної здатності, і після випару

розчинника на поверхні напівпровідникової пластини залишається тонкий склоподібний шар дифузанта. Тому ні нанесення крапель спиртового розчину, ні напилювання розчину з пульверизатора не забезпечують у підсумку однорідного по товщині шару дифузанта, а отже, і строгого контролю кількості сполуки легуючого елемента в шарі на одиниці площі поверхні. У результаті розкид величини поверхневого опору при використанні цих джерел дифузії може досягати 200 % і більше як у межах поверхні однієї пластини, так і між пластинами.

Для підвищення однорідності шару джерела дифузанта рядом авторів було запропоновано закріпити атоми легуючих елементів в об'ємі окису кремнію.

В якості поверхневого джерела домішок для дифузії бору, фосфору, галію, індію, сурми в кремній широке застосування знайшли склоподібні дифузанти - донорні й акцепторні стекла, що звичайно складаються з декількох електрично активних і неактивних компонентів, а також інертних наповнювачів.

До електрично активних компонентів відносяться окиси бору ( $B_2O_3$ ), фосфору ( $P_2O_5$ ), галію ( $Ga_2O_3$ ), індію ( $In_2O_3$ ), талію ( $Tl_2O_3$ ), миш'яку ( $As_2O_3$ ), сурми ( $Sb_2O_3$ ) і літію ( $Li_2O$ ), які надають необхідний тип провідності вихідним напівпровідникам.

До електрично неактивних компонентів відносяться різні окиси елементів IV групи Періодичної системи: кремнію ( $SiO_2$ ), германія ( $GeO$  і  $GeO_2$ ), олова ( $SnO$ ), свинцю ( $PbO$  і  $PbO_2$ ), а також алюмінію ( $Al_2O_3$ ), які надають дифузанту властивостей скла.

До інертних наповнювачів, які не мають помітного впливу на тип провідності дифузанта, але дозволяють змінювати термомеханічні властивості скла, відносяться окиси лужних, лужноземельних і рідкоземельних металів: натрію ( $Na_2O$ ), калію ( $K_2O$ ), кальцію ( $CaO$ ), магнію ( $MgO$ ), барію ( $BaO$ ) і лантану ( $La_2O_3$ ). Як інертні наповнювачі при виготовленні склоподібних дифузантів використовують також органічні матеріали у вигляді похідних вініла, які деполімеризуються при підвищеній температурі.

Типовими акцепторними дифузантами є борні стекла наступних сполук:

- сполука 1 включає 30 %  $B_2O_3$ , 10 %  $Al_2O_3$ , 50 %  $SiO_2$  і 10 %  $BaO$ ;
- сполука 2 включає 13 %  $B_2O_3$ , 2 %  $Al_2O_3$ , 80 %  $SiO_2$  і 5 %  $Na_2O$ .

При виготовленні цих стекел порошкоподібні компоненти ретельно перемішують і засипають в органічний розчинник. Суспензію, що утворилася, наносять кварцовою паличкою або розпилювачем на поверхню напівпровідникових пластин, які поміщають у термостат при температурі  $100^\circ C$  для видалення органічного розчинника. Потім температуру підвищують до  $1200^\circ C$ , при якій композиція плавиться й покриває поверхню напівпровідникової пластини рівним шаром скла заданої сполуки. Дифузія алюмінію зі склоподібних дифузантив не відбувається внаслідок сильного зв'язку алюмінію з киснем.

Типовим дифузантом донорної домішки є фосфорно-силікатне скло наступної сполуки: 34,9 %  $P_2O_5$ , 25 %  $Al_2O_3$ , 14,7 %  $SiO_2$  і 25,4 %  $Na_2O$ , що готують і використовують так само, як борне. Крім того, у якості дифузанта використовують сполуку, що має сполуку  $(P_2O_5)_x \cdot (CaO)_y$ , з діаграми стану якої видно, що воно має евтектику, що містить 7 – 8%  $CaO$  і плавиться при температурі  $500^\circ C$  (рис. 3.8,а).

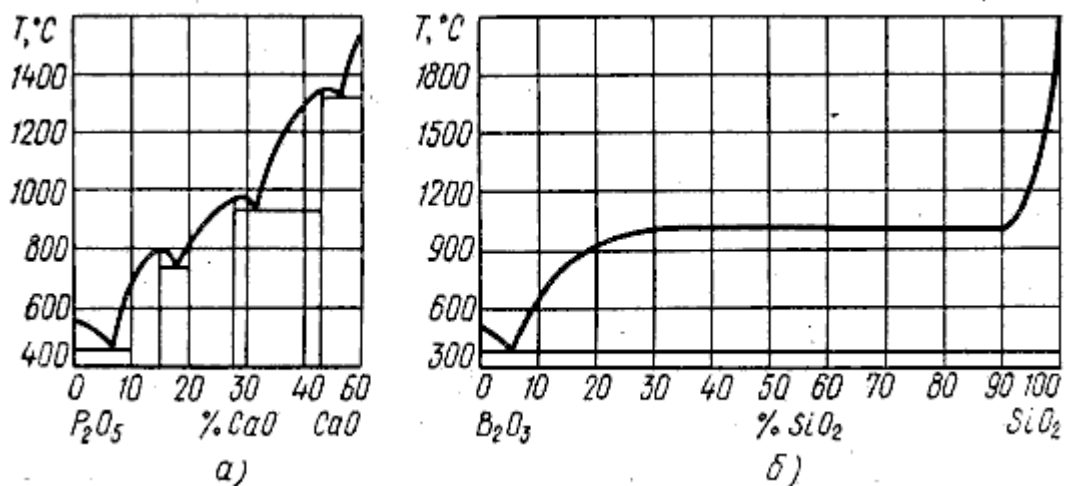


Рис 3.8. Діаграма станів сполук:  
 а - п'ятиокису фосфору - окису кальцію;  
 б - окису бору - двоокису кремнію

Виготовлення такого дифузанта не представляє труднощів: відповідні кількості порошоків  $P_2O_5$  і  $CaO$  змішують і обпалюють у сухому азоті при  $900^\circ C$ . У результаті одержують чисте тверде скло. Молекули  $CaO$  мають дуже велику стабільність і при температурі дифузії не відтворюються до чистого кальцію, що міг би дифундувати в напівпровідниковий матеріал.

Типовим дифузантом акцепторної домішки є боросилікатне скло  $B_2O_3 - SiO_2$ . З діаграми стану (рис.3.8,б) якого видно, що при дифузії з борного ангідриду на поверхні кремнію присутній рідкий шар боросилікатного скла.

Для одержання склоподібних плівок використовують здебільшого силікатні легкоплавкі стекла, одержувані шляхом сплавки двоокису кремнію з окислами інших елементів. Зараз установлені загальні закономірності залежності властивостей скла від сполуки, що дозволяє заздалегідь вибирати композиції, що володіють комплексом необхідних властивостей. Заздалегідь сплавлене скло потім роздрібнюється (здрібнене скло зветься фрітою). До розміру часток фріти пред'являються принципові вимоги. В одній з наукових робіт показано, що для одержання тонких склоподібних плівок необхідно подрібнювати частки вихідного скла до 1 мкм і дрібніше. Далі здрібнена фріта піддається відстоюванню в суміші етилового й ізопропілового спиртів. Великі частки збираються на дні протягом першого періоду відстоювання, а більше дрібні втримуються у зваженому стані. Таку суспензію використовують для осадження з її тонкого шару порошку скла на поверхню напівпровідникових пластин за допомогою центрифуги. Процес осадження триває 2 – 3 хв при швидкості обертання центрифуги 4000 об/хв.

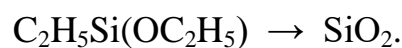
Вважається, що особлива увага повинне бути приділена вибору підходящого дисперсійного середовища, яке повинно легко випаровуватися. Метод простий. Основним недоліком таких плівок є зміст у них сторонніх домішок, що попадають у фріту з матеріалу тіл, що мелють, і футеровки млинів при тривалому мливі.

Одним з методів, що дозволяють у широких межах варіювати поверхневу концентрацію, є дифузія з легованих окислів. Крім можливості варіювання поверхневої концентрації, метод дозволяє здійснювати локальну дифузію (не

тільки в тому розумінні, що дифузія буде йти в ділянки поверхні кремнію, не захищені шаром, що маскує, але й у тому розумінні, що вона буде відбуватися тільки там, куди нанесений легований окисел). Сутність методу полягає в тім, що на всю поверхню кремнієвої пластини або на які-небудь її ділянки перед дифузією наноситься шар двоокису кремнію, легований у необхідному ступені заданою домішкою. Цей шар окислу є джерелом дифундуючих атомів. Для створення такого легованого окислу може, наприклад, використовуватися метод піролітичного розкладання, або метод одержання легованих плівок із плівкоутворювальних розчинів.

Піролізом прийнято називати процес термічного розкладання хімічних сполук, при якому виділяється тверда плівкоутворювальна речовина й летучі інгредієнти. Звичайно процес термічного розкладання здійснюють в інертному газі або у вакуумі. В останньому випадку вакуумірований об'єм заповнюється парами речовини, що піддається піролітичному розкладанню. Процес піролізу протікає легко. Він збуджується нагріванням до такої температури, при якій починається деструкція молекули на складові її атоми й групи атомів.

Залежно від вихідної речовини шляхом піролізу можна одержувати оксидні, металеві, неметалічні й інші види плівок. Найбільше широко розповсюджений піроліз ( $T = 700^{\circ}\text{C}$ ) кремнійоксіорганічних сполук, при якому як твердий продукт реакції виділяється двоокис кремнію:



У лабораторній і промисловій практиці елементоксіорганічні сполуки розкладають у нагрітому об'ємі, а окисли, що утворюються при розкладанні, направляють через насадку. Стікаючу з насадки струмінь направляють на поверхню пластини, що покривається.

Методом піролізу можна також одержувати плівки, що складаються з окислів двох і більше елементів. При використанні скло утворювальних окислів можна одержувати склоподібні плівки.

Для створення силікатних плівок у порівняно "м'яких" умовах представляється перспективним застосування плівкоутворювальних розчинів, що містять сполуки, що розкладаються при порівняно низьких температурах. Це можуть бути продукти гідролітичної поліконденсації таких кремнійорганічних ефірів, як, наприклад, етиловий або бутиловий ефір ортокремнієвої кислоти, або таких сполук, як диметілетоксіхлорсілан, які при гідролітичній поліконденсації утворюють сілоксанові ланцюги, схильні утворювати полімери. Якщо нанести подібний розчин на тверду поверхню, то після випару розчинника на поверхні залишиться плівка. Наступна короткочасна термоокислювальна деструкція при температурах (250 – 700)°C перетворює плівку в склоподібну.

Найбільш відомим методом одержання плівок  $\text{SiO}_2$  із плівкоутворювальних розчинів є метод, коли в якості вихідних кремнійорганічних сполук використовуються алкоксисілани [10]. По своїй хімічній структурі ці сполуки приставляють собою гідрид кремнію  $\text{SiH}_4$ , у якому всі атоми водню заміщені радикальними групами. Наприклад, у тетраетоксісілані (ТЕС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  ці групи мають сполуку  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ . Варто помітити, що тетраетоксісілан має кілька синонімів, найпоширенішими є: етилсілікат, етиловий ефір ортокремнієвої кислоти, тетраетоксікремній, тетраетилортоксилан, тетраетилортосилікат, промислова назва – етилсілікат-40 (40 %  $\text{SiO}_2$ ). Інші етоксісілани містять одну-три групи  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , а інші радикали в кремнії заміщені якими-небудь іншими органічними групами. При нормальних умовах ці сполуки представляють собою рідини, пари яких розкладаються в діапазоні 600 – 900°C. Процес одержання плівок  $\text{SiO}_2$  здійснюється в три стадії: одержання плівкоутворювального розчину, нанесення плівки і її термодеструкція.

Широке практичне застосування плівкоутворювальних розчинів для одержання силікатних плівок утруднено відсутністю даних про їхні властивості. У літературі є лише уривчасті, одиничні відомості по рецептурі їхнього готування. Здатність цих розчинів змінювати свої властивості в часі також, очевидно, затрудняє їхнє використання.

**КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 3**

1. Що таке вакансія?
2. Що представляє собою атом в міжвузлі?
3. Охарактеризуйте перший закон Фіка.
4. Дайте оцінку другому закону Фіка.
5. Що представляє собою градієнт концентрації домішок?
6. Як впливають на параметри діодів домішки тяжких металів?
7. Охарактеризуйте дифузію домішок з нескінченного джерела.
8. Охарактеризуйте склокерамічні джерела дифузії.
9. Дайте оцінку дифузії домішок з обмеженого джерела.
10. Охарактеризуйте рідкі джерела дифузії.
11. Дайте оцінку твердим джерелам дифузії.
13. В чому сутність дифузії домішок з поверхневих джерел?.
14. Охарактеризуйте дифузію з джерела VN.
15. Дайте оцінку дифузії з газоподібних джерел.

## РОЗДІЛ 4. ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ КРЕМНІЄВИХ ФЕП ЗА РАХУНОК ОПТИМІЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

Сонячна енергетика зараз є одним з перспективних напрямів розвитку екологічно чистих джерел електроенергії, оскільки сонячне світло є основним і загальнодоступним джерелом енергії на Землі для живих організмів. Прагнучи приборкати цю енергію, можна понизити загальну дію людини на довкілля: забруднення повітря продуктами згорання палива, порушення течії річок перегороджуванням їх гідроелектростанціями. Основна проблема полягає в тому, що уся основна хвиля світла, що переноситься, поглинається земною атмосферою, пропускаючи лише малу долю від усього випромінювання. Тому вимагається поліпшити показник перетворення сонячного світла, що падає, в електроенергію, тобто збільшити коефіцієнт корисної дії (ККД) сонячних елементів. Фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) (у літературі часто зустрічається і інше визначення - сонячні елементи від англійського solar cells) - напівпровідникові пристрої, що перетворюють енергію сонячного випромінювання (сонячну радіацію) в електричний струм. Існує безліч способів перетворення сонячної енергії в електричну, при цьому технологічно вони можуть дуже сильно відрізнятися - як фізичними принципами, так і технічною реалізацією. Найбільш ефективними - як з точки зору організації виробництва, так і економічній енергетичній доцільності, являються пристрої, що використовують для перетворення сонячної енергії фотоелектричні напівпровідникові перетворювачі, чия головна перевагою є одноступінчатий прямий перехід енергії. Аналізуючи сучасний ринок комерційних систем наземної установки, слід зазначити, що доля (близько 80-85% від усього об'єму світового ринку) доводиться на кремнієві сонячні елементи. Набагато менший відсоток складають тонкоплівкові сонячні елементи (наприклад, CdTe) - близько 10%. Нижче ми розглянемо виробництво кристалічних кремнієвих фотоперетворювачів, як найбільш затребуваний ринком альтернативної енергетики компонент сонячних батарей (рис. 4.1).



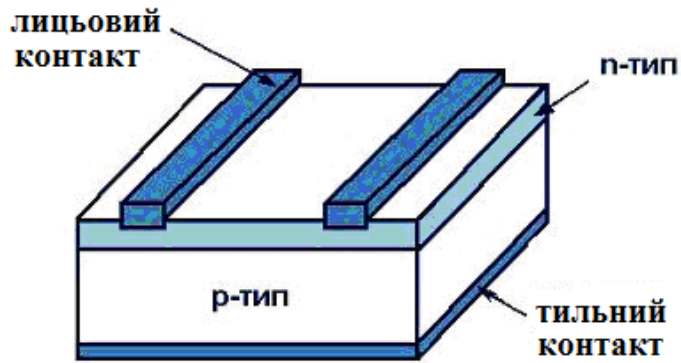


Рис. 4.1. Структура кремнієвого сонячного елемента

#### 4.1. Технологічні основи виробництва кремнієвих ФЕП

Розглянемо типовий технологічний маршрут виготовлення ФЕП на основі монокристалічного р-Si (100) (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Типовий технологічний маршрут виготовлення ФЕП на основі монокристалічного р-Si (100)

1	2	3	4
№ з/п	Найменування технологічної операції	Використовувані матеріали і режими обробки	Вживане устаткування і оснащення
1	Очистка і сушка пластин	Кип'ячення в перекисно-аміачному розчині 5-7 хв. Відмивка.	1) Шафа хімічна 2) Установа кистьового миття або установка типу «Лада»
2	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС

1	2	3	4
3	Текстурування	3-10 % - ний розчин КОН з добавкою 85 мл ізопропілового спирту на 1 л розчину; T=70- 90°C, t=20-40 хвилин	Ванна з підігріванням або електроплитка; фторопластова склянка
4	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Контроль розмірів пірамід на сколі	Мікроскоп МІІІ-4
5	Очистка і сушка пластин	Аналогічно операції 1	Аналогічно операції 1
6	Нанесення джерела дифузії фосфору на неробочу сторону пластини	Суспензія $B_2O_3$ в етилловому спирті	На центрифuzі або зануренням
7	Контроль робочої сторони пластин (наявність затікання суспензії $B_2O_3$ на робочу сторону пластин)	У відбитому світлі мікроскопа	Мікроскоп типу МБС
8	Сушка джерела дифузії бору	T=100°C, t=20-30 хв	Термостат типу «Електродело»
9	Нанесення джерела дифузії фосфору на робочу сторону Пластини	Суспензія $P_2O_5$ в етилцелозолві	На центрифuzі або зануренням

1	2	3	4
10	Контроль неробочої сторони пластин (наявність затікання суспензії $P_2O_5$ на неробочу сторону пластин)	У відбитому світлі мікроскопа	Мікроскоп типу МБС
11	Сушка джерела дифузії фосфору	$T=100^{\circ}C$ $t=20-30$ хв	Термостат типу «Електродело»
12	Дифузія бору і фосфору	$T=900-1050^{\circ}C$ , $t=10-40$ хв	Піч дифузійна типу СДО, СДОМ або муфельна піч
13	Видалення домішково-силікатних стекол	Розчин плавикової кислоти $HF:H_2O=1:10$ , $t=3-10$ хв	1) Шафа хімічна 2) Установа кистьового миття або установка типу «Лада»
14	Вимірювання глибини залягання р-п переходу $x_j$ , поверхневого опору $R_s$ на контрольних пластинах	1) Кислоти $HF$ і $HNO_3$ (для проявлення шліфа) 2) Алмазна паста	1) Установа вимірювання $x_j$ типу «Шар-шліф» 2) Установа вимірювання $R_s$ типу ИУС-2
15	Очистка і сушка пластин	Аналогічно операції 1	Аналогічно операції 1
16	Нанесення пасти на робочу сторону пластин через трафарет	Паста, що містить срібло	Хімічна шафа або монтажний стіл

1	2	3	4
17	Сушка пасти	$T=100-200^{\circ}\text{C}$ , $t=20-60$ хв	Термостат типу «Електродело»
18	Нанесення пасти на неробочу сторону пластин	Паста, що містить алюміній	Хімічна шафа або монтажний стіл
19	Сушка пасти	Аналогічно операції 17	Аналогічно операції 17
20	Відпал металізації	$T=650-750^{\circ}\text{C}$ , $t=15-30$ хв	Піч дифузійна або муфельна піч
21	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС
22	Напилення просвітлюючого покриття	ZnS; SiO; ITO	Установка вакуумного напилення типу УВН
23	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС
24	Вимірювання основних параметрів ФЕП	Струм короткого замикання $I_{\text{кз}}$ , максимальна потужність $P_{\text{макс}}$ , напруга холостого ходу $U_{\text{хх}}$ , коефіцієнт корисної дії $\eta$	Вимірювальний стенд

Розглянемо типовий технологічний маршрут виготовлення ФЕП на основі монокристалічного n-Si (100) (табл. 4.2).

Типовий технологічний маршрут виготовлення ФЕП на основі  
монокристалічного n-Si (111)

1	2	3	4
№ з/п	Найменування технологічної операції	Використовувані матеріали і режими обробки	Вживане устаткування і оснащення
1	Очистка і сушка пластин	Кип'ячення в перекисно- аміачному розчині 5-7 хв. Відмивка.	1) Шафа хімічна 2) Установа кистьового миття або установка типу «Лада»
2	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС
3	Нанесення джерела дифузії фосфору на неробочу сторону пластин	Суспензія $P_2O_5$ в етилцелозолві	На центрифuzі або зануренням
4	Контроль робочої сторони пластин (наявність затікання суспензії $P_2O_5$ на робочу сторону пластин)	У відбитому світлі мікроскопа	Мікроскоп типу МБС
5	Сушка джерела дифузії фосфору	$T=100^{\circ}C$ , $t=20-30$ хв	Термостат типу «Электродело»

1	2	3	4
6	Нанесення джерела дифузії бору на робочу сторону пластин	Суспензія $B_2O_3$ в етиловому спирті	На центрифугі або зануренням
7	Контроль неробочої сторони пластин (наявність затікання суспензії $B_2O_3$ на неробочу сторону пластин)	У відбитому світлі мікроскопа	Мікроскоп типу МБС
8	Сушка джерела дифузії бору	Аналогічно операції 5	Аналогічно операції 5
9	Дифузія бору і фосфору	$T=900-1050^{\circ}C$ , $t=10-40$ хв	Піч дифузійна типу СДО, СДОМ або муфельна піч
10	Видалення домішково-силікатних стекол	Розчин плавикової кислоти $HF:H_2O=1:10$ , $t=3-10$ хв	1) Шафа хімічна 2) Установа кистьового миття або установка типу «Лада»
11	Вимірювання глибини залягання р-п переходу $x_j$ , поверхневого опору $R_s$ на контрольних пластинах	1) Кислоти $HF$ і $HNO_3$ (для проявлення шліфа) 2) Алмазна паста	1) Установа вимірювання $x_j$ типу «Шар-шліф» 2) Установа вимірювання $R_s$ типу ИУС-2
12	Очистка і сушка пластин	Аналогічно операції 1	Аналогічно операції 1

1	2	3	4
13	Нанесення пасти на робочу сторону пластин через трафарет	Паста, що містить алюміній	Хімічна шафа або монтажний стіл
14	Сушка пасти	$T=100-200^{\circ}\text{C}$ , $t=20-60$ хв	Термостат типу «Електродело»
15	Нанесення пасти на неробочу сторону пластин	Паста, що містить сrebro	Хімічна шафа або монтажний стіл
16	Сушка пасти	Аналогічно операції 14	Аналогічно операції 14
17	Відпал металізації	$T=650-750^{\circ}\text{C}$ , $t=15-30$ хв	Піч дифузійна або муфельна піч
18	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС
19	Напилення просвітлюючого покриття	ZnS; SiO; ITO	Установка вакуумного напилення типу УВН
20	Контроль зовнішнього вигляду пластин	Метод точок, що світяться	Мікроскоп типу ММУ-3; МБС
21	Вимірювання основних параметрів ФЕП	Струм короткого замикання $I_{\text{кз}}$ , максимальна потужність $P_{\text{макс}}$ , напруга холостого ходу $U_{\text{хх}}$ , коефіцієнт корисної дії $\eta$	Вимірювальний стенд

## 4.2. Розробка дифузійних джерел бору і фосфору для отримання р<sup>+</sup>-п і п<sup>+</sup>-р структур сонячних елементів на Si

Ефективність ФЕП значною мірою залежить від якості р - п переходів в структурі сонячного елемента (СЕ). При створенні р - п переходів дуже важливо використовувати джерела і режими дифузії, що забезпечують мінімальне порушення поверхні СЕ, оскільки дефекти поверхні збільшують поверхневу рекомбінацію фотоносіїв, що утворюються, знижуючи ККД ФЕП. У зв'язку з цим проведені дослідження з метою вибору оптимальних джерел дифузії бору і фосфору для виготовлення кремнієвих ФЕП. Дослідження були проведені в дифузійній печі типу СДОМ. Для дослідження поверхневого джерела фосфору були узяті початкові напівпровідникові пластини монокристалічного кремнію р-типу провідності з питомим опором 9 Ом·см і площею  $14,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^2$ . Джерело дифузії було приготоване на основі розчину ортофосфорної кислоти в ізопропіловому спирті (при співвідношенні компонентів : 1: 1). Нанесення розчину на пластину кремнію здійснювалося методом центрифугування при швидкості обертання центрифуги 2700 об/хв. Після нанесення розчину для видалення розчинника пластини піддавалися сушці в термічній шафі при температурі 100°C. Дифузія проводилася в резистивній дифузійній печі в атмосфері повітря при температурі 940°C. Після проведення дифузії пластини піддавалися хімічній обробці в розчині плавикової кислоти ( $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ ) для видалення фосфоросилікатного скла, що утворилося на поверхні пластин в процесі дифузії. Потім визначалася глибина залягання р - п переходу методом сферичного шліфа. Результати цих вимірів приведені на рис. 4.2.

Для оцінки розкиду значень глибини залягання р - п переходу по площі пластини було зроблено обчислення коефіцієнта варіації за формулою:

$$k_B = \frac{1}{\bar{x}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right\} \cdot 100\% , \quad (4.1)$$



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

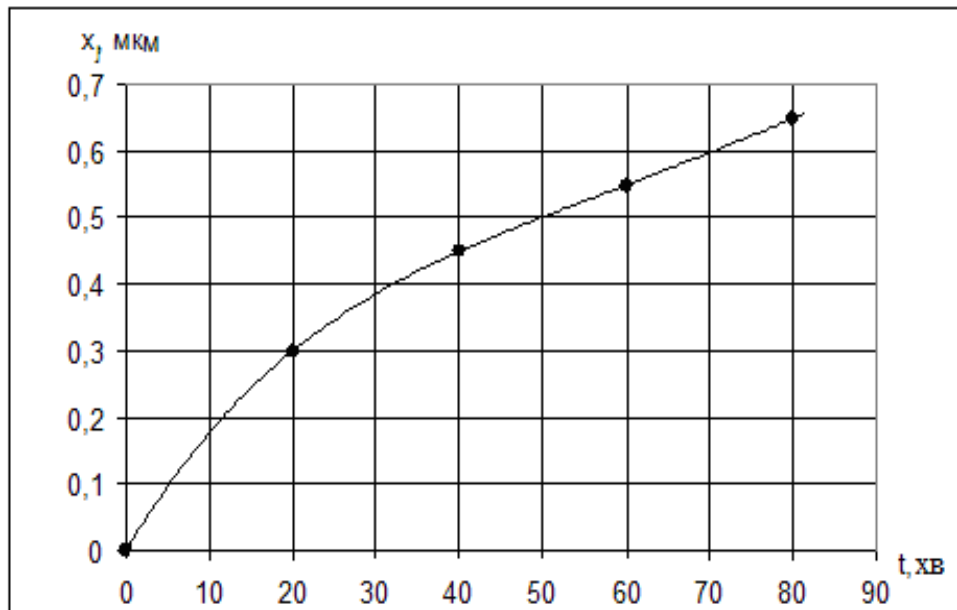


Рис. 4.2. Залежність глибини залягання р - п переходу від часу проведення процесу дифузії для поверхневого джерела на основі розчину ортофосфорної кислоти в ізопропіловому спирті

Підставивши чисельні дані у формулу (4.1), отримуємо для часу дифузії 20 хвилин:  $K_1 = 3,24\%$ . Для дослідження поверхневого джерела бору були узяті напівпровідникові пластини п - типа провідності з питомим опором  $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  і площею  $14,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^2$ . Поверхнєве джерело було приготовлене на основі 7%-ного розчину борної кислоти в етиловому спирті. Технологія нанесення розчину борної кислоти на поверхню пластин, подальший дифузійний відпал пластин при  $T=940^\circ\text{C}$ , а також процес видалення боросилікатного скла і визначення глибини залягання р - п переходу були ідентичні вищеописаній технології проведення процесу дифузії з поверхневого джерела на основі розчину ортофосфорної кислоти в ізопропіловому спирті. Результати досліджень приведені на рис. 4.3.

Розрахунок коефіцієнта варіації значень глибини залягання р - п переходу за формулою (4.1) для часу дифузії 20 хвилин дав наступний результат:  $K_2 = 5,88\%$ . В результаті експериментів по дослідженню цього джерела з'ясувалося,

що для отримання відтворних результатів дифузії для приготування джерела придатні слабкі розчини борної кислоти (5...10%).

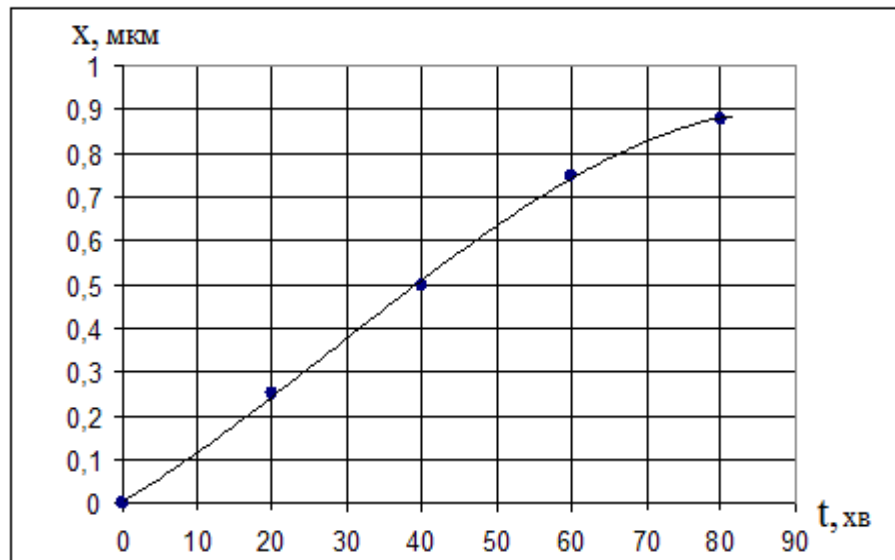


Рис. 4.3. Залежність глибини залягання р - n переходу від часу проведення процесу дифузії для поверхневого джерела на основі спиртового розчину борної кислоти

Якщо ж використовувався концентрований розчин, то після процесу дифузії на поверхні пластини кремнію утворювалися плівки темно-коричневого кольору, які практично не піддаються травленню в хімічних травниках. Очевидно в цьому випадку на поверхні пластин утворювалися прямі сполуки бору з кремнієм типу Si - B.

При дослідженні твердого планарного джерела бору на основі нітриду бору використовувалися початкові пластини n- типу провідності з питомим опором 3 Ом·см і площею  $14,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^2$ . Перед проведенням дифузії пластини джерела заздалегідь окислювалися при температурі 940°C впродовж 60 хвилин для утворення на їх поверхні шару  $\text{B}_2\text{O}_3$ , який при проведенні дифузії переходить в газову фазу і вступає в реакцію з пластинами кремнію з утворенням шару боросилікатного скла, з якого вже і йде дифузія бору в кремній. При подальшому проведенні процесу дифузії пластини кремнію і тверде планарне джерело розміщувалися паралельно один одному на відстані 1-1,5 мм. Дифузія проводилась в атмосфері повітря при температурах 915, 940 і 970°C, причому для кожного значення температури було проведено по 4 процеси з часом дифузії

20, 40, 60 і 80 хвилин. Після видалення боросилікатного скла на пластинах проводився вимір глибини залягання р - n переходу методом сферичного шліфа. Результати досліджень представлені на рис. 4.4.

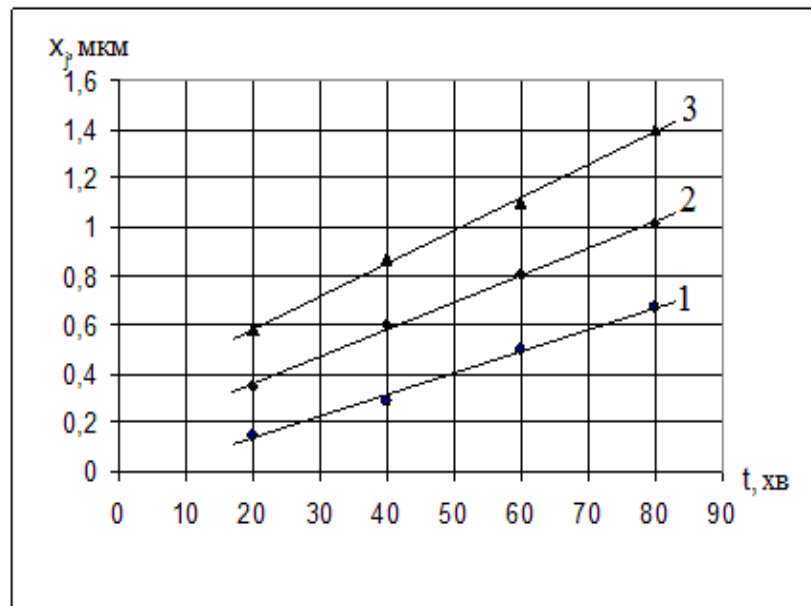


Рис. 4.4. Залежність глибини залягання р - n переходу від часу проведення процесу дифузії при використанні твердого планарного джерела на основі ВN: 1 - T = 915°C; 2 – T = 940°C; 3 - T = 970°C

Для порівняльної оцінки розкиду значень глибини залягання р - n переходу по площі пластин для температур дифузії 915, 940 і 970°C при дифузії упродовж 20 хв. були розраховані коефіцієнти варіації (відповідно K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> і K<sub>5</sub>) за формулою (4.1) :

$$K_4 = 0,88\%; K_5 = 1,51\%; K_6 = 1,77\%.$$

Як видно з отриманих результатів, при підвищенні температури дифузії розкид значень глибини залягання р - n переходу збільшується (від 0,88 до 1,77%). Така закономірність очевидно пов'язана з тим, що при підвищенні температури дифузії активніше проходить активація структурних дефектів в кремнії, які роблять вплив на швидкість дифузії домішки, що і призводить до збільшення розкиду значень глибини залягання р - n переходу по площі пластини. Проведені дослідження і розрахунки показали, що випробувані

джерела бору і фосфору забезпечують отримання прийнятної розкиду значень глибини залягання р - n переходу по площі пластини ( $\leq 6\%$ ), що дозволяє використати їх у виробництві кремнієвих сонячних батарей. Застосування процесів дифузії, що проводяться в атмосфері повітря, є важливим чинником здешевлення технології отримання ФЕП.

### **4.3. Оптимізація процесу хімічного текстурювання у технології кремнієвих ФЕП**

Оскільки ефективність сонячних елементів безпосередньо залежить від кількості сонячного світла, перетвореного в електричну енергію, то для її підвищення необхідно добитися максимально більшого поглинання сонячного потоку. Саме тому на мікрорівні намагаються зробити поверхню нерівною, така операція для монокремнієвих пластин носить назву "текстурювання".

Текстурована поверхня - це безліч мікропірамід, розташованих, на перший погляд, абсолютно хаотично (рис. 4.5). Сонячний промінь, який потрапив на поверхню піраміди, відбивається під тим же кутом, і, в переважній кількості випадків, потрапляє на площину/грань сусідньої піраміди. Таке взаємне відбивання, отримане за рахунок текстурювання поверхні, дозволяє понизити коефіцієнт відбиття кремнієвої пластини з 35 до 11%.

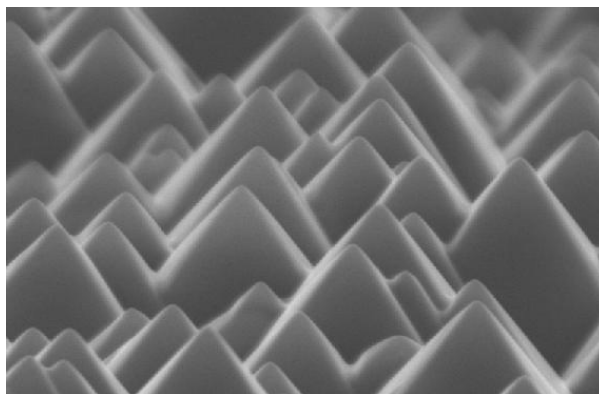


Рис. 4.5. Текстурована поверхня сонячного елемента

У зв'язку з цим, було проведено дослідження впливу режимів процесу

текстурування на коефіцієнт відбиття поверхні кремнію. В якості початкових для дослідження процесу текстурування використовувалися структури монокристалічного кремнію р- типу провідності орієнтації (100) з питомим опором 10 Ом·см і завтовшки 400 мкм. Текстурування, з метою отримання мікрорельєфу у вигляді чотиригранних пірамід, проводилося методом хімічного травлення в суміші водного розчину КОН (3 - 10 %) і ізопропілового спирту (10 %). Розчин КОН травить кремній уздовж напрямку (100) більш ніж в 10 разів швидше за інші напрями. Алкогольний компонент підвищує змочуючі властивості, а також знижує температуру кипіння розчину. Ізопропіловий спирт додається в розчин незадовго до початку процесу травлення, оскільки він є летучим з'єднанням. Оскільки при отриманні мікрорельєфу очевидна кореляція між складом травника, його температурою і часом травлення, експерименти проводилися при зміні цих параметрів. Концентрацію КОН брали 3, 5, 7, 10 %, травлення проводили при температурах  $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$  і часу травлення: 15, 30 і 50 хвилин. Для контролю отриманого мікрорельєфу використовувався мікроскоп МЕТАМ Р- 1.

При проведенні експериментів спостерігалися наступні особливості впливу складу травника і режимів процесу текстурування на характер зміни мікрорельєфу. При температурі травника  $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$  і часу травлення 15 хв утворення пірамід не спостерігається, можна спостерігати лише окремі горбки; при травленні 30 хв щільність горбків збільшується, а пірамід немає; при часі травлення 50 хв окремі горбки починають набувати граней, це спостерігається при усіх концентраціях КОН, за винятком 3%, сильніше або слабкіше залежно від відсоткового вмісту КОН. Підвищення температури травника до  $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$  при концентрації КОН 3% не призводить до появи пірамід; при інших концентраціях КОН (5, 7, 10%) піраміди з'являються після 30 хвилин травлення, проте щільність пірамід по площі пластини дуже низька. Збільшення часу травлення до 50 хвилин призводить до істотного підвищення щільності пірамід, які заповнюють близько 50% площі пластин. Подальше підвищення температури травильника, до  $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ , призводить до того, що піраміди з'являються вже через 15 хвилин після початку травлення при усіх

досліджуваних концентраціях КОН, хоча їх щільність різна (вона максимальна при концентрації КОН у водному розчині рівної 10% і мінімальна - при концентрації 3%). При збільшенні часу травлення щільність пірамід зростає і після 50 хвилин травлення поверхня пластини заповнена пірамідами практично повністю.

Як показали експериментальні результати, підвищення концентрації КОН в розчині  $> 10\%$  і температури травильника  $> 90^{\circ}\text{C}$  призводить до неоднорідності мікрорельєфу по площі пластини, що можна пояснити значним збільшенням швидкості травлення. Визначалася також і висота пірамід, яка склала 1,5...6 мкм. При цьому, при 3 і 5%-ій концентрації КОН, піраміди мали висоту від 2 до 6 мкм, а при концентрації КОН 7 і 10% - від 1,5 до 3 мкм, тобто в останньому випадку поверхня була одноріднішою. На рис. 4.6 представлені графіки залежності коефіцієнта відбиття від довжини хвилі сонячного випромінювання, що падає на зразок, для полірованого зразка і зразків з текстурованою поверхнею.

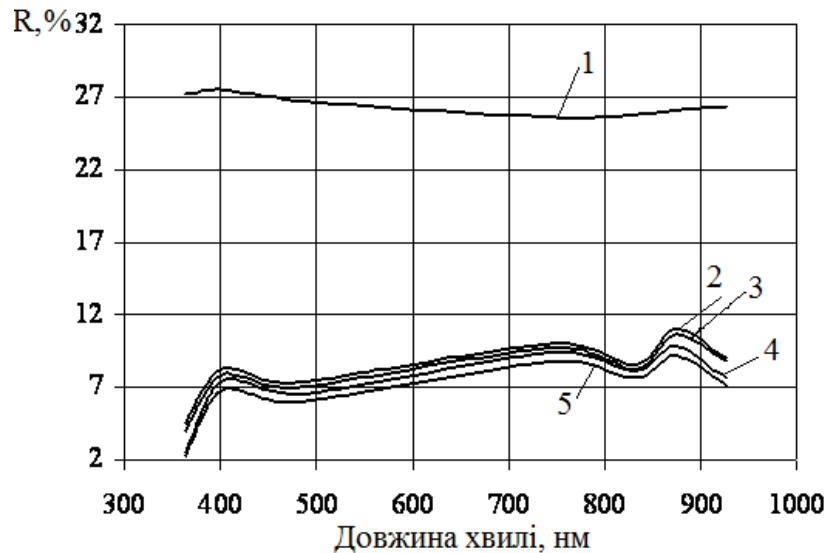


Рис. 4.6. Спектри відбиття поверхонь кремнієвих пластин : 1 - пластина з полірованою поверхнею; 2, 3, 4 і 5 - пластини з текстурованою поверхнею, отриманою при використанні травника з 3, 5, 7 і 10%-ним вмістом КОН відповідно, при часі травлення пластин 50 хвилин і температурі травника  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$

З рис.4.6. видно, наскільки велика різниця в коефіцієнті відбиття для текстурованої і полірованої поверхонь. При цьому найменший коефіцієнт

відбиття мала поверхня зразка, мікрорельєф на якій створювався в травнику з 10%-ним вмістом КОН. Вибравши таким чином оптимальну концентрацію КОН в травнику надалі визначалася температура травника (рис. 4.7) і оптимальний час травлення (рис. 4.8) [123]. Як видно з рис. 4.7 і рис. 4.8 найменший коефіцієнт відбиття мають зразки з часом травлення 50 хвилин і температурою травника  $85^{\circ}\text{C}$  відповідно.

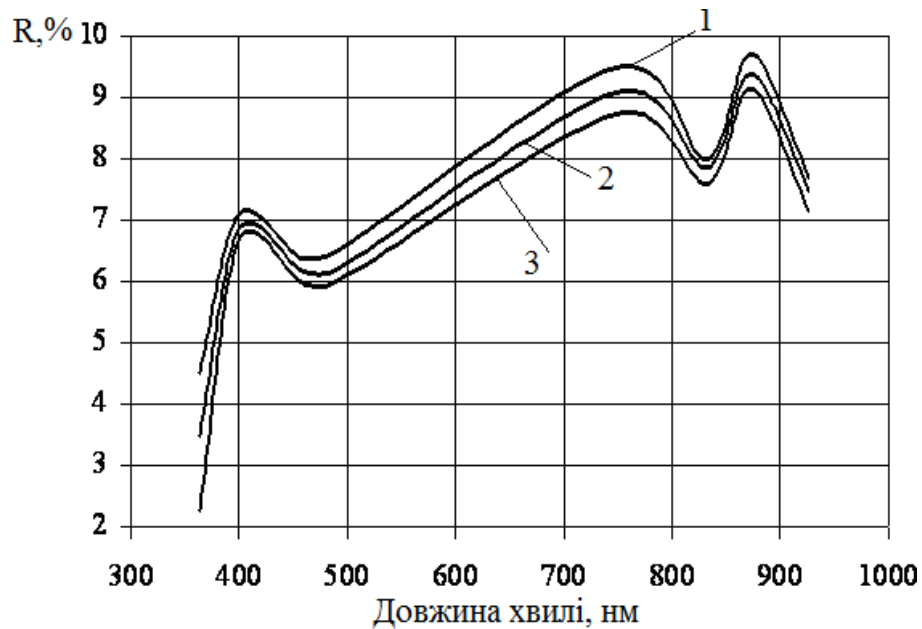


Рис.4.7. Спектри відбиття поверхонь кремнієвих пластин: 1, 2, 3 - пластини з текстурованою поверхнею, отриманою при використанні травника з 10%-ним вмістом КОН, при температурі травника  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  і часу травлення пластин відповідно 15, 30 і 50 хвилин

Таким чином, хімічне текстурування поверхні кремнію р-типу з орієнтацією (100) у водному розчині КОН дає можливість істотно зменшити її коефіцієнт відбиття. Оптимальним режимом травлення є температура травника  $85^{\circ}\text{C}$  і час травлення 50 хвилин при концентрації КОН 10%.

Використання оптимізованих процесів дифузії фосфору для одержання  $\text{p}^+$ -р структур сонячних елементів і текстурування поверхні сонячного елемента дало можливість підвищити коефіцієнт корисної дії ФЕП на основі монокристалічного р-Si з 10 до 16%.

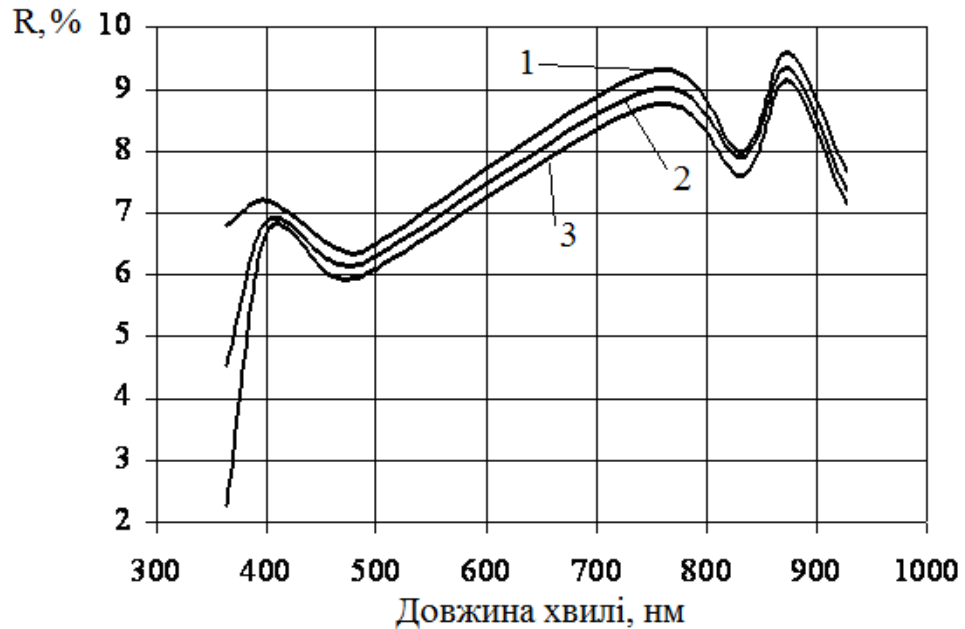


Рис.4.8. Спектри відбиття поверхонь кремнієвих пластин : 1, 2 і 3 - пластини з текстурованою поверхнею, отриманою при використанні травника з 10%-ним вмістом КОН, при часі травлення пластин 50 хвилин і температурі травника відповідно  $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$  і  $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$

#### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Охарактеризуйте фізику роботи ФЕП.
2. Перечисліть основні матеріали, які застосовуються для виготовлення ФЕП.
3. Охарактеризуйте технологічний маршрут виготовлення ФЕП на основі монокристалічного p-Si.
4. Дайте оцінку технологічному маршруту виготовлення ФЕП на основі монокристалічного n-Si.
5. Охарактеризуйте хімічне текстурування.
6. Які технологічні фактори впливають на ККД ФЕП?
7. Назвіть дифузанти, що використовуються для виготовлення ФЕП.
8. Назвіть склад хімічного реактиву для проведення тестування.
9. Охарактеризуйте основні параметри ФЕП.
10. В чому сутність важкорозчинних сполук типу Si - В?



## РОЗДІЛ 5. ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ БОРУ В КРЕМНІЙ З ТВЕРДОГО ДЖЕРЕЛА $B_2O_3$ В ВАКУУМІ

У виробництві напівпровідникових приладів широко використовується дифузія бору в кремній методом відкритої труби з твердого джерела домішки в потоці газу-носія. Недоліком такого процесу дифузії є залежність параметрів дифузійних шарів від швидкості потоку газу-носія. З літературних даних відомий метод дифузії бору у вакуумі, 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 буде дифундувати углиб. Недоліком методу є перенасиченість парами дифузанта робочого об'єму кварцової ампули, що нерідко призводить до утворення на поверхні пластин важкорозчинних з'єднань бору з кремнієм, а також висока вартість кварцових ампул, які руйнуються при розкритті. Якщо простежити шлях розвитку техніки дифузійних процесів бору в кремній, 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).

Проте 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/см<sup>3</sup>), спостерігається ерозія поверхні кремнію або поява на цій поверхні важкорозчинних плівок різного кольору (чорного, золотистого, коричневого). Ерозія поверхні кремнію під час циклу осадження (загонки) недопустима, а наявність важкорозчинних плівок після загонки призводить до невідтворюваності дифузійних характеристик при циклі

перерозподілу бору (розгонці), що пов'язано з дією в процесі дифузійної обробки кремнію додаткового джерела бору. Деякі автори робіт по дифузії В і Si припускали, що ерозія поверхні Si і невідтворюваність результатів дифузії були наслідком неконтрольованого утворення з'єднання Si - В (фази Si - В) невідомого складу, коли умови дифузії такі, що на поверхню Si поступає більша кількість бору, чим може бути розчинено в Si. 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 Si фази Si - В, 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 В і Si в умовах високих поверхневих концентрацій В необхідно знайти:

- умови, що виключають утворення фази Si - В на поверхні Si;
- способи видалення фази Si- В, що утворилася.

У світлі розглянутих вище завдань розробникам дифузійних процесів, в першу чергу, необхідно знати які насправді фази існують в системі Si - В, 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 - В, спроба аналізу яких доки не увінчалася успіхом (більш інтенсивно досліджувалася система  $V_2O_3 - SiO_2$ ). Слід відмітити, що тривалі пошуки нових методів дифузії бору в кремній прямо або побічно ставили своєю кінцевою метою вирішення

цієї проблеми. У ранніх роботах по дифузії бору в кремній вибір методу і умов проведення процесу дифузії здійснювався виходячи з того, щоб не допускати утворення прямих з'єднань бору з кремнієм, які не піддаються контролю, чи, в першому наближенні, не допускати ерозії поверхні кремнію і лише порівняно недавно з'явилися роботи, метою яких було знаходження способів видалення прямих з'єднань бору з кремнієм.

З літературних даних відомо, що при взаємодії  $B_2O_3$  з кремнієм утворюється скловидний аморфний шар (боросилікатне скло), який служить не лише джерелом бору, але і захищає кремній від поверхневої ерозії, гетерує металеві домішки з кремнію і стабілізує поверхню. В'язкість боросилікатного скла поблизу межі скло-кремній визначається як концентрацією  $B_2O_3$  на зовнішній поверхні скла, так і швидкістю утворення двоокису кремнію  $SiO_2$  через окислення кремнію на межі скло-кремній. При збільшенні концентрації  $B_2O_3$  на зовнішній поверхні скла в'язкість скла зменшується, концентрація  $B_2O_3$  на межі скло-кремній зростає із-за збільшення коефіцієнта дифузії  $B_2O_3$  в склі. Відбувається інтенсивне відновлення  $B_2O_3$  кремнієм до елементарного бору, доставка якого до поверхні розділу скло-кремній в кількостях більших, ніж може бути розчинено в кремнії, у поєднанні з високою (вище  $1000^\circ C$ ) температурою дифузії може привести до утворення фази Si - B (наприклад,  $SiB_4$ ,  $SiB_6$  та ін.).

У відповідності з відомим способом, процес дифузії бору в кремній проводиться наступним чином. Кварцовий випарник з порошком борного ангідриду  $B_2O_3$  встановлюють в робочій зоні кварцової труби, підключають трубу 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 покриваючу усю поверхню кварцового випарника. Для проведення дифузії кремнієві пластини завантажують в кварцову касету і встановлюють в робочій зоні кварцової труби над випарником з дифузантом. Потім трубу 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 кварцової труби (кварцовий випарник постійно знаходиться в кварцовій трубі), що викликає перенасиченість робочого об'єму кварцової труби парами дифузанта.

Як показали експериментальні результати, при проведенні процесу дифузії за розглянутою технологією вже при  $T=900^{\circ}\text{C}$  нерідко спостерігалось утворення важкорозчинних з'єднань типу Si- В на поверхні кремнію. Причому, товщина нерозчинного в плавиковій кислоті збагаченого бором шару була нерівномірною по площі пластини. На частині пластини, розташованої 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 вирощеного оксиду і легко піддавалися травленню. 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- n переходів (нерідко ерозійні ямки мають глибину, що перевищує глибину залягання р- n переходу). У зв'язку з цим була проведена оптимізація технологічного процесу дифузії бору. З літературних даних відомо, що 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 кварцової труби.

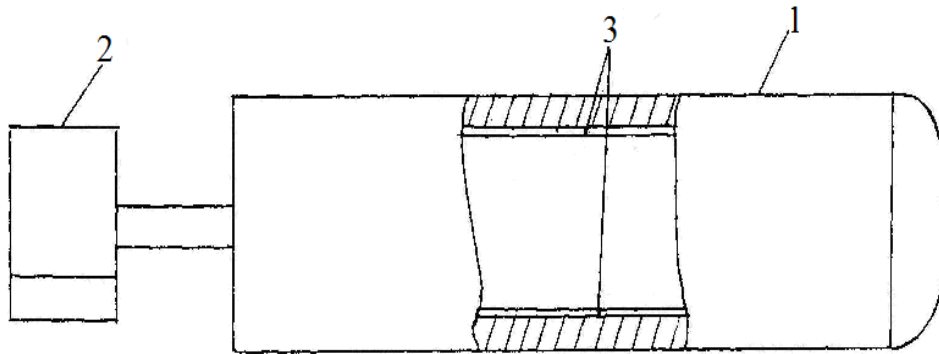


Рис. 5.1. Схема вакуумного поста : 1 - кварцова труба; 2 - форвакуумний насос; 3 - шар боросилікатного скла на стінці кварцової труби (джерело дифузії)

Модернізований технологічний процес дифузії бору у форвакуумі здійснюється таким чином. У робочу зону кварцової труби 1 (рис. 5.1) поміщають кварцовий випарник з порошком борного ангідриду, трубу підключають до форвакуумного насоса 2 (рис. 5.1) 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 кварцової труби, а в якості джерела дифузії використовують плівку окислу бору 3, осаджену на внутрішніх стінках кварцової труби (рис. 5.1). Цим виключається перенасиченість робочого об'єму труби 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 кварцової труби) 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  $900 - 1050^{\circ}\text{C}$ , повністю виключається явище утворення на поверхні кремнію важкорозчинних прямих з'єднань бору з кремнієм. У таблиці 5.1 приведені дані вимірів поверхневого опору дифузійних шарів після проведення дифузії бору в кремнієві епітаксіальні структури

завтовшки 9мкм і питомим опором 2 Ом·см при залишковому тиску в трубці  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. і температурі 1020°C впродовж 25 хвилин.

Таблиця 5.1

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	3,16	3,34
2	4,02	3,26
3	3,48	3,04
4	3,14	2,80
5	4,10	2,66
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
	Середнє значення коефіцієнта варіації, %	
	3,80	2,98

Як видно з таблиці 5.1, застосування розробленого способу дифузії бору дає можливість значно зменшити розкид значень поверхневого опору дифузійних шарів.

Для дослідження залежності зворотних струмів діодних структур від методу дифузії бору, який використовувався при створенні р- n переходу, були

виготовлені діоди за стандартною планарно - епітаксіальною технологією на кремнієвих епітаксіальних структурах з параметрами епітаксіального шару : товщина 9мкм і питомий опір 2 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 таблиці 3.2. Критерій придатності :  $I_{зв} \leq 1 \text{ мкА}$  при зворотній напрузі 40 В.

Таблиця 5.2

Залежність зворотних струмів діодних структур від методу дифузії

Номер партії	Вихід придатних діодних структур, %	
	Базова технологія дифузії	Оптимізована технологія дифузії
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

Як видно з таблиці 5.2, 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.

### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Охарактеризуйте недоліки дифузії домішок методом відкритої труби.
2. Дайте оцінку дифузії домішок в запаяній кварцовій ампулі.
3. Як ерозія поверхні Si впливає на параметри діодів?
4. Назвіть умови проведення процесу дифузії, що сприяють ерозії поверхні кремнію.
5. Назвіть способи видалення фази Si- B, що утворилася, з поверхні кремнія.
6. Охарактеризуйте умови, що виключають утворення фази Si - B на поверхні Si.
7. В чому сутність планарно - епітаксимальної технології?
8. Що представляє собою боросилікатне скло.
9. Як діє процес окислення пластин ( $T_{\text{ок}} = 700^{\circ}\text{C}$ ) у середовищі вологого кисню на фазу Si- B?
10. Від чого залежить поверхневий опір дифузійних шарів?



## РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ЯВИЩ В СТРУКТУРАХ КРЕМНІЄВИХ ДІОДІВ ПРИ ВІДПАЛІ ПЛІВКИ НІКЕЛЮ

Нікель широко використовується для формування омичних контактів до структур кремнієвих напівпровідникових приладів. При термічному відпалі кремнієвих пластин з нанесеною плівкою нікелю утворюються силіциди. У загальному випадку спостерігаються послідовні стадії зростання трьох фаз:  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  і  $\text{NiSi}_2$ . У температурному діапазоні 473 - 623 К утворюється тільки силіцид збагачений нікелем ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ). При відпалі в діапазоні температур 623 - 1023 К кінцевою рівноважною фазою є силіцид  $\text{NiSi}$ . Нарешті, процес відпалу системи Ni - Si при температурі 1023 - 1263 К завершується утворенням дисиліциду нікелю -  $\text{NiSi}_2$ .

### **6.1. Моделювання процесів росту силіцидів нікелю в ізотермічних умовах.**

Розглянемо силіцид нікелю, збагачений металом і що утворюється при температурі 473-623 К. Параболічний характер зростання силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$  вказує на те, що при низькій температурі зростання силіциду визначається не швидкістю твердофазної реакції на межі з кремнієм, а дифузійним перенесенням компонентів через зростаючу плівку силіциду.

Зростання фази  $\text{Ni}_2\text{Si}$  починається на поверхні розділу між Ni і Si. Кінетика росту  $\text{Ni}_2\text{Si}$  відповідає параболічній залежності товщини шару силіциду від часу відпалу:

$$h_{cl}^2 = A \cdot t, \quad (6.1)$$

де  $h_{cl}$  - товщина шару силіциду, збагаченого металом; A - константа швидкості росту.

Константа швидкості росту A залежить від орієнтації поверхні кремнію і температури відпалу, причому температурна залежність має стандартну форму:

$$A = A_0 \cdot \exp(-E_{a1}/kT), \quad (6.2)$$

де  $E_{a1}$  - енергія утворення силіциду  $Ni_2Si$ ;  $k$  - постійна Больцмана;  $T$  - температура;  $A_0$  - коефіцієнт, що не залежить від температури.

Встановлено, що максимальна швидкість росту  $Ni_2Si$  має місце на кремнії з орієнтацією (111). При цьому є відмінності в мікроструктурі. Енергія утворення  $Ni_2Si$  в температурному інтервалі 473 - 623 К дорівнює:

$$E_{a1} = 1,5 \pm 0,2 \text{ eV.}$$

Параболічний закон зростання силіциду  $Ni_2Si$  обумовлений тим, що процес лімітується дифузійним перенесенням компонентів через зростаючу плівку силіциду. Нікель являється домінуючим дифузантом. Наприклад, в одній із наукових робіт методом міток встановлено, що коефіцієнт дифузії нікелю в  $Ni_2Si$  ( $D_{Ni} = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 / \text{с}$ ) при 598 К в три рази перевищує коефіцієнт дифузії кремнію в силіциді ( $D_{Si} = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 / \text{с}$ ).

Основні закономірності процесу зростання силіциду  $Ni_2Si$  можна визначити за допомогою концентраційного профілю металу і схематичної бінарної фазової діаграми метал - кремній. Одним з основних припущень вчених являється той факт, що концентрації металів на межах з силіцидом не змінюються в процесі відпалу і визначаються діаграмою стану. У застосуванні до даного завдання, дещо конкретизуємо ці представлення. Зростання силіциду  $Ni_2Si$  починається на межі розділу Ni - Si. Оскільки нікель є переважаючим дифузантом в плівці силіциду, то для спрощення завдання вважатимемо, що атоми кремнію не дифундують через плівку силіциду. Для побудови кінетичної моделі зростання силіциду зручно користуватися не абсолютною концентрацією нікелю, а концентрацією вільного нікелю в силіциді. В цьому випадку концентрація нікелю в силіциді на межі з нікелем дорівнює граничній розчинності Ni в  $Ni_2Si$ . На межі з кремнієм концентрація Ni в  $Ni_2Si$  близька до нуля, оскільки швидкість реакції:  $2Ni + Si \leftrightarrow Ni_2Si$  досить висока. Таким чином, перепад концентрації в межах плівки силіциду величина постійна. Цей перепад

концентрацій  $\Delta N_{Ni1}$  набагато менше концентрації пов'язаного нікелю в  $Ni_2Si$ , тобто

$$\Delta N_{Ni1} \ll (2N_A \cdot \rho_1 / P_{\text{моль1}}) = 6,13 \cdot 10^{22} (\text{см}^{-3}), \quad (6.3)$$

де  $N_A$  – число Авогадро ( $6,022045 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$ );  $\rho_1$  = питома вага  $Ni_2Si$  ( $7,405 \text{г/см}^3$ );  $P_{\text{моль1}}$  – вага одного моля  $Ni_2Si$  (145,5 г).

Для уточнення нерівності (6.3) звернемося до діаграми стану системи Ni–Si, з якої визначаємо, що найближчим серед збагачених металом силіцидів до  $Ni_2Si$ , являється  $Ni_5Si_2$ . З аналізу літературних даних витікає, що при формуванні силіциду  $Ni_2Si$  силіцид  $Ni_5Si_2$  не утворюється. Це означає, що перепад концентрацій в плівці силіциду  $Ni_2Si$  не повинен перевищувати величини, достатньої для утворення  $Ni_5Si_2$ :

$$\Delta N_{Ni1} \leq (5\rho_{Ni_5Si_2} N_A / P_{\text{моль}Ni_5Si_2} - 2\rho_1 N_A / P_{\text{моль1}}) = 4,57 \cdot 10^{21} \text{см}^{-3}.$$

Для практичних розрахунків можна використовувати рівність :

$$\Delta N_{Ni1} \approx 4,57 \cdot 10^{21} (\text{см}^{-3}).$$

Таким чином нерівність (6.3) виконується. При виконанні цієї умови швидкість переміщення атомів вільного нікелю набагато більше швидкості зростання плівки силіциду, а розподіл концентрації вільного Ni в  $Ni_2Si$  є квазістаціонарним, тобто, описується лінійною функцією від координати.

При виконанні прийнятих допущень дифузійний потік вільного Ni постійний в межах плівки  $Ni_2Si$  і чисельно дорівнює швидкості зміни числа атомів Ni в плівці нікелю :

$$S \cdot D_{Ni} \frac{\Delta N_{Ni1}}{h_{c1}(t)} = - \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{S \cdot h_{Ni}(t) \rho_{Ni}}{P_{Ni}} \right), \quad (6.4)$$

де  $S$  – площа плівки  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ;  $D_{\text{Ni1}}$  – коефіцієнт дифузії атомів  $\text{Ni}$  в  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ;  $h_{\text{c1}}(t)$  і  $h_{\text{Ni}}(t)$  – товщина плівки  $\text{Ni}_2\text{Si}$  і  $\text{Ni}$  відповідно;  $\rho_{\text{Ni}}$  – питома вага нікелю;  $P_{\text{Ni}}$  – вага одного атому нікелю ( $9,7475 \cdot 10^{-23}$  г);  $t$  – час.

Товщина шару силіциду пов'язана з товщиною шару нікелю співвідношенням:

$$h_{\text{c1}}(t) = m_1[h_{\text{Ni0}} - h_{\text{Ni}}(t)], \quad (6.5)$$

де  $m_1$  - відношення товщини плівки  $\text{Ni}_2\text{Si}$  до товщини плівки  $\text{Ni}$ , який витрачається на утворення силіциду ( $m_1 = 1,52$ );  $h_{\text{Ni0}}$  - початкова товщина плівки нікелю.

Якщо із співвідношення (6.5) отримати вираження для  $h_{\text{Ni}}(t)$  і підставити в (6.4), то після перетворень матимемо:

$$h_{\text{c1}}(t) \frac{\partial h_{\text{c1}}(t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{Ni1}} \Delta N_{\text{Ni1}} P_{\text{Ni}} m_1}{\rho_{\text{Ni}}} . \quad (6.6)$$

Розділивши змінні і провівши інтегрування, отримуємо параболічний закон зростання плівки низькотемпературного силіциду нікелю :

$$h_{\text{c1}}^2 = [(2m_1 D_{\text{Ni1}} \Delta N_{\text{Ni1}} P_{\text{Ni}}) / \rho_{\text{Ni}}] t. \quad (6.7)$$

Використовуючи відомі із літературних джерел експериментальні дані, можна розрахувати, що кінетика зростання низькотемпературного силіциду описується наступним вираженням:

$$h_{\text{c1}}^2 = [0,22 \cdot \exp(-1,5\text{eV}/kT)] t \quad [\text{см}^2], \quad (6.8)$$

де  $t$  - виражено в секундах, а  $h_{\text{c1}}$  - в см.

Постійні члени в квадратних дужках рівнянь (6.7) і (6.8) дорівнюють один одному. За допомогою співвідношень (6.7) і (6.8) визначаємо ефективний коефіцієнт дифузії нікелю в силіциді  $\text{Ni}_2\text{Si}$ :

$$D_{\text{Ni1}} \approx 1,42 \cdot \exp(-1,5\text{eV}/kT) \quad [\text{см}^2/\text{с}]. \quad (6.9)$$

При виборі режимів формування силіцидів необхідно знати мінімальний час відпалу. Тривалість процесу утворення низькотемпературного силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ( $t_{k1}$ ) можна визначити по моменту часу, що відповідає зникненню чистого нікелю. Підставивши (6.5) в (6.8) і використовуючи відомі експериментальні дані, отримаємо:

$$t_{k1} = 10,69 \cdot \exp(-1,5\text{eV}/kT) \cdot h_{\text{Ni0}}^2. \quad (6.10)$$

У діапазоні температур 623-1023 К теплової енергії решітки кремнію вистачає для утворення другого термодинамічно стійкого силіциду  $\text{NiSi}$ . У відповідності з вищевикладеним, можна вважати, що характер зростання силіциду  $\text{NiSi}$  також параболічний, але з константою швидкості зростання на порядок меншої, ніж для  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Повторивши для  $\text{NiSi}$  виведення, аналогічне зробленому для  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , отримуємо наступні залежності:

$$h_{c2}^2 = [(2m_2 D_{\text{Ni2}} \Delta N_{\text{Ni2}} P_{\text{Ni}}) / \rho_{\text{Ni}}] (t - t_{k1}); \quad (6.11)$$

$$h_{c2}^2 = [0,7 \cdot \exp(-E_{a2}/kT)] (t - t_{k1}), \quad (6.12)$$

де  $t_{k1}$  – час затримки утворення  $\text{NiSi}$  (або тривалість процесу утворення низькотемпературного силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ); Значення  $t_{k1}$  розраховується за формулою (6.8).  $D_{\text{Ni2}}$  – коефіцієнт дифузії атомів  $\text{Ni}$  в  $\text{NiSi}$ ;  $\Delta N_{\text{Ni2}}$  - перепад концентрацій в плівці силіциду  $\text{NiSi}$ ;  $h_{c2}$  – товщина плівки  $\text{NiSi}$ ;  $E_{a2} = 1,6$  eV - енергія утворення  $\text{NiSi}$ ;  $m_2$  - відношення товщини плівки  $\text{NiSi}$  до товщини плівки  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , яка витрачається на утворення силіциду  $\text{NiSi}$  ( $m_2 = 2,34$ ).

В одній із наукових робіт передбачається, що силіцид NiSi починає рости після того, як увесь нікель перетвориться в Ni<sub>2</sub>Si. Енергія активації E<sub>a2</sub>=1,6 еВ вибрана виходячи з наявних експериментальних даних і загальної тенденції зростання енергії активації при переході до більш високотемпературного силіциду.

Час завершення утворення NiSi можна визначити за формулою:

$$t_{k2} = t_{k1} + 7,82 \cdot \exp(-1,6\text{eV}/kT) \cdot h_{\text{Ni0}}^2. \quad (6.13)$$

Тут враховано, що  $h_{c2\text{max}} = m_2 \cdot h_{\text{Ni0}}$ .

Процес відпалу системи Ni-Si в діапазоні температур 1023-1263К завершається утворенням дисиліциду нікелю – NiSi<sub>2</sub>.

## **6.2. Моделювання процесу росту силіциду Ni<sub>2</sub>Si в неізотермічних умовах.**

Швидкість зростання силіцидів NiSi і NiSi<sub>2</sub>, які утворюються при температурах > 873К і вище, настільки велика, що при використанні для відпалу стандартних дифузійних печей практично неможливо досліджувати кінетику зростання силіцидів. Час завершення утворення силіцидів в цьому випадку менше 1 хвилини для субмікронної товщини початкової плівки нікелю. До того ж формування нікелевих омичних контактів у виробництві напівпровідникових приладів зазвичай завершується вирощуванням силіциду Ni<sub>2</sub>Si. Тому будемо розглядати особливості зростання в неізотермічних умовах силіциду Ni<sub>2</sub>Si, час формування якого значно перевищує час формування силіцидів NiSi і NiSi<sub>2</sub>.

У реальних умовах для відпалу плівок нікелю використовують стандартні термічні печі з відкритими кварцовими трубами. У таких печах відстань від краю труби до робочої зони із заданою температурою досягає 1 метра. Для виключення термічного удару, кремнієві пластини завантажують в піч за 0,5-5 хвилин.

У діапазоні температур 473-1023 К істотно понижена роль інфрачервоного нагріву завантажених в робочу зону печі пластин. Нагрів

визначається в основному перенесенням тепла від стінок кварцової труби до пластин за допомогою газового середовища. Оскільки кремнієві пластини рухаються в робочу зону достатньо швидко, а кварцова касета і пластини мають досить велику теплоємність, то після їх завантаження температура в робочій зоні печі знижується. Перепад температур залежить від початкової температури робочої зони печі, кількості завантажених пластин і при низьких температурах може досягати 323-343 К. З цього випадку процес нагріву пластин проходить дві основні стадії:

а) перша стадія швидкого нагріву, темп якої визначається швидкістю завантаження;

б) друга стадія відносно повільного нагріву, темп якої визначається температурою відпалу, кількістю пластин і параметрами печі.

Це призводить до того, що при відпалі півки нікелю тривалість перехідних теплових процесів, як правило, порівняна з тривалістю ізотермічного відпалу. У ряді випадків, особливо при високих температурах відпалу, утворення силіцидів відбувається тільки в неізотермічних умовах. Тому для правильної постановки експериментів і адекватної інтерпретації результатів, а також для обґрунтованого вибору режимів відпалу півки нікелю необхідно розглянути процеси зростання силіцидів в неізотермічних умовах.

Найпростіше це завдання можна вирішити для випадку температури, що лінійно змінюється:

$$T = T_{\text{п}} + \alpha t, \quad (6.14)$$

де  $T_{\text{п}}$  - початкове значення температури;  $\alpha$  – швидкість зміни температури [K/c];  
 $t$  – час.

Розглядатимемо силіцид збагачений металом. В цьому випадку коефіцієнт дифузії Ni в  $\text{Ni}_2\text{Si}$  є функцією часу  $i$ , згідно (6.9), може бути представлений у вигляді

$$D_{Ni1} = D_{01} \cdot \exp[-E_{a1}/k(T_n + \alpha t)], \quad (6.15)$$

де  $D_{01}$  - коефіцієнт, що не залежить від температури.

Скориставшись вираженням (6.15) і співвідношенням (6.4) запишемо початкове рівняння поставленої задачі

$$h_{c1}(t) \frac{\partial h_{c1}(t)}{\partial t} = \frac{D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}} e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}}. \quad (6.16)$$

Розділивши змінні і провівши інтегрування правої частини (6.16) від 0 до  $t$ , а ліву частину рівняння (6.16) від  $h_{c0}$  до  $h_{c1}$ , отримаємо

$$h_{c1}^2 = (h_{c0})^2 + \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}} \int_0^t e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}} dt = (h_{c0})^2 + A_0 \int_{t_n}^{t_k} e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}} dt, \quad (6.17)$$

де  $h_{c0}$  – товщина плівки силіциду, який утворився раніше;  $A_0 = \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}}$ ;  $t_n$  – нижня межа інтегрування;  $t_k$  - верхня межа інтегрування.

Зробимо позначення  $y = \frac{E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}$ , тоді  $t = \frac{1}{\alpha} (E_{a1} / ky - T_n)$ ,

$$dt = -(E_{a1} / \alpha k)(dy / y^2).$$

Використовуючи ці підстановки можна перетворити вираження (6.17) до виду

$$h_{c1}^2 = (h_{c0})^2 - \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1 E_{a1}}{\rho_{Ni} \cdot \alpha \cdot k} \int_{y_0}^y \frac{e^{-y}}{y^2} dy. \quad (6.18)$$



Інтеграл у вираженні (6.18) в явному виді не береться, проте після інтегрування по частинах, зводиться до стандартного табличного інтегралу: інтегральній показовій функції

$$h^2_{c1} = (h_{c0})^2 + \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni} P_{Ni} m_1 E_{a1}}{\rho_{Ni} \cdot \alpha \cdot k} [e^{-y_0} / y_0 - e^{-y} / y + E_i(y_0 e^{i\pi}) - E_i(y e^{i\pi})], \quad (6.19)$$

де  $E_i(y_0 e^{i\pi})$ ,  $E_i(y e^{i\pi})$  – інтегральні показові функції;  $y = \frac{E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}$ ;  $y_0 = \frac{E_{a1}}{kT_n}$ .

Для визначення поправок до реальної технології відпалу плівки нікелю було виміряно стаціонарний розподіл температури уздовж кварцової труби печі СДО125/3-15 (рис. 6.1) і кінетику зміни температури кремнієвих пластин при завантаженні партії пластин діаметром 60 мм у кількості 20 шт. в робочу зону печі. Для визначення кінетики нагріву партії пластин була використана Pt - PtRo термопара марки ПП- 1 без кварцового чохла. Встановлюючи різну температуру робочої зони печі, різні швидкості руху касети з пластинами і різні витрати аргону було проведено вимірювання зміни температури пластин.

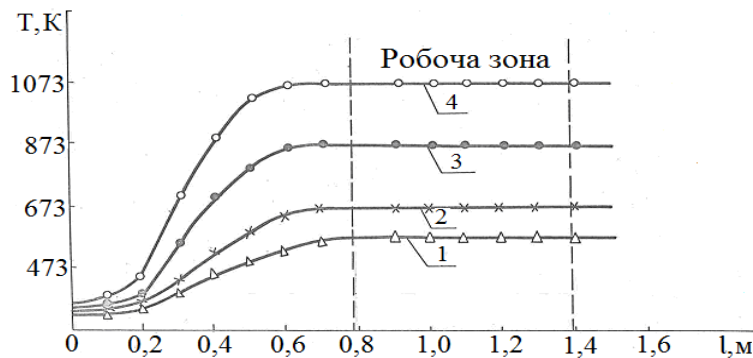


Рис 6.1. Стаціонарний розподіл температури в кварцовій трубі печі СДО 125/3-15 при різних температурах робочої зони - Т, К:  
1 - 573; 2 - 673; 3 - 873; 4 – 1073

На рис. 6.2 приведені результати проведених експериментів при температурі робочої зони 673 К.

Видно, що до встановлення рівноважної температури кремнієвих пластин є два проміжки часу з різними швидкостями зростання температури: зі швидким і повільним зростанням. В межах кожного з проміжків кінетичні

залежності можна апроксимувати прямою лінією, тобто постійною величиною коефіцієнта  $\alpha$ . Результати, приведені на рис. 6.2 підтверджують, що кінетика процесів нагрівання і охолодження пластин залежить від швидкості завантаження-вивантаження пластин, а сам процес є неізотермічним. Використовуючи отримані експериментальні дані по кінетиці зміни температури кремнієвих пластин, були визначені відповідні коефіцієнти апроксимації цих залежностей прямими лініями. На рис. 6.3 приведена графічна модель, яка характеризує зміну температури партії кремнієвих пластин при одноразовому циклі "завантаження пластин - витримка в робочій зоні – вивантаження пластин". Як приклад, в таблиці 1 приведені значення коефіцієнтів  $\alpha_i$ ,  $\tau_i$  і  $T_i$  усіх ділянок апроксимації кінетики зміни температури пластин, для температури робочої зони 673К і при чотирьох значеннях швидкості завантаження-вивантаження пластин. Також встановлено, що зміна витрати аргону в діапазоні 50 - 300 л/ч не робить істотного впливу на кінетику нагріву партії кремнієвих пластин.

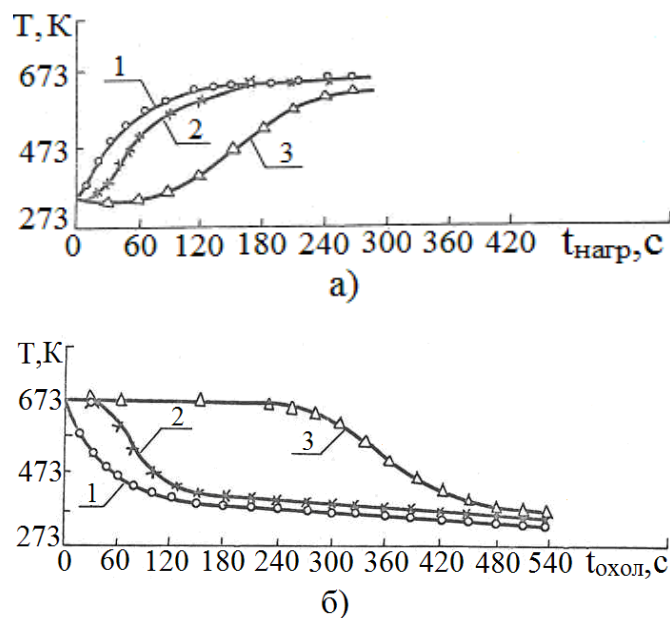


Рис. 6.2. Кінетика нагрівання (а) і охолодження (б) партії кремнієвих пластин (20шт) при температурі робочої зони 673 К, витраті аргону 300 л/ч і при різних швидкостях завантаження (а) і вивантаження (б) –  $V_{зв}$ , м/с: 1 -  $2,18 \cdot 10^{-1}$ ; 2 -  $1,82 \cdot 10^{-2}$ ; 3 -  $2,60 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 6.1

Параметри апроксимації зміни температури кремнієвих пластин в кварцовій трубі печі СДО125/3-15 при температурі робочої зони 673 К і при різних швидкостях (V) руху касети з пластинами

$$V=2,18 \cdot 10^{-1} \text{ м/с} \quad T_{12} = 643\text{К}$$

$$\alpha_1 = 2,18 \text{ К/с} \quad T_{45} = 670\text{К}$$

$$\alpha_2 = 8,07 \text{ К/с} \quad \tau_2 = 30\text{с}$$

$$\alpha_4 = -1,67 \text{ К/с} \quad \tau_3 = 1\text{с}$$

$$\alpha_5 = -7,30 \text{ К/с}$$

$$V=7,33 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} \quad T_{12} = 643\text{К}$$

$$\alpha_1 = 2,08 \text{ К/с} \quad T_{45} = 665\text{К}$$

$$\alpha_2 = 0,81 \text{ К/с} \quad \tau_2 = 35\text{с}$$

$$\alpha_4 = -1,44 \text{ К/с} \quad \tau_3 = 4\text{с}$$

$$\alpha_5 = -7,09 \text{ К/с}$$

$$V=1,82 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} \quad T_{12} = 645\text{К}$$

$$\alpha_1 = 1,79 \text{ К/с} \quad T_{45} = 651\text{К}$$

$$\alpha_2 = 8,33 \text{ К/с} \quad \tau_2 = 48\text{с}$$

$$\alpha_4 = -0,73 \text{ К/с} \quad \tau_3 = 24\text{с}$$

$$\alpha_5 = -6,45 \text{ К/с}$$

$$V=2,60 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \quad T_{12} = 650\text{К}$$

$$\alpha_1 = 1,55 \text{ К/с} \quad T_{45} = 654\text{К}$$

$$\alpha_2 = 9,35 \text{ К/с} \quad \tau_2 = 150\text{с}$$

$$\alpha_4 = -8,56 \text{ К/с} \quad \tau_3 = 60\text{с}$$

$$\alpha_5 = -1,77 \text{ К/с}$$

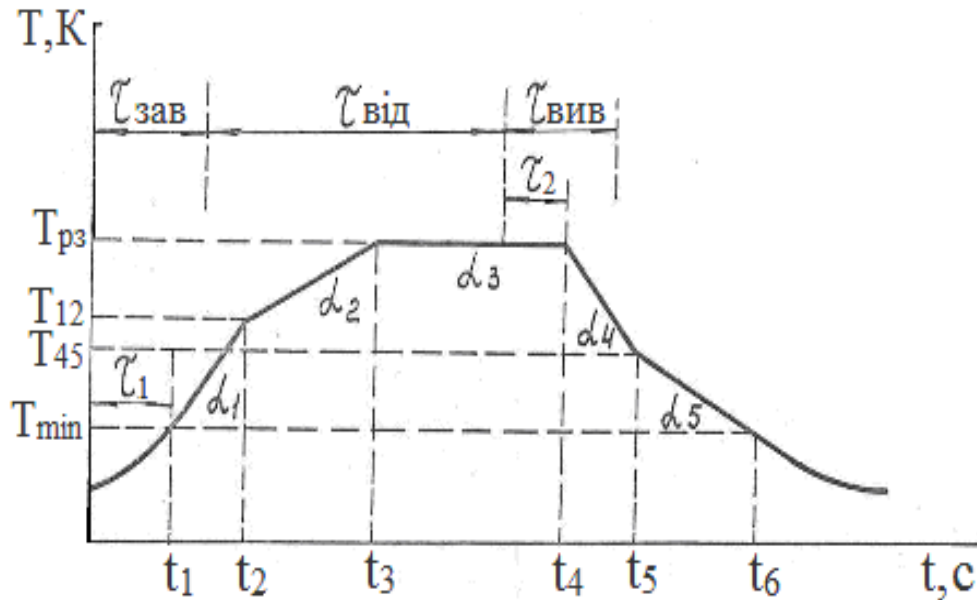


Рис. 6.3. Апроксимація кінетики зміни температури партії пластин при одноразовому циклі "завантаження – витримка в робочій зоні – вивантаження" і відповідні параметри моделі

Примітка. На рис. 6.3:  $T_{\min}=200^{\circ}\text{C}$  - температура, при якій починає зростати силіцид;  $T_{pz}$  - температура робочої зони печі;  $\tau_1$  - час від початку завантаження пластин в робочу зону печі, на протязі якого температура пластин стає рівною температурі  $T_{\min}$ ;  $\tau_2$  - час від початку вивантаження пластин з робочої зони печі, на протязі якого температура пластин ще дорівнює температурі робочої зони;  $\alpha_1$  - швидкість зростання температури пластин в процесі їх завантаження в робочу зону печі (швидке зростання температури пластин в інтервалі часу від  $t_1$  до  $t_2$ );  $\alpha_2$  - швидкість зростання температури пластин в процесі їх завантаження в робочу зону печі (повільне зростання температури пластин в інтервалі часу від  $t_2$  до  $t_3$ );  $\alpha_3$  - швидкість зміни температури пластин в робочій зоні печі (від  $t_3$  до  $t_4$ );  $\alpha_4$  - швидкість зниження температури пластин в процесі їх вивантаження з робочої зони печі (швидке зниження температури пластин в інтервалі часу від  $t_4$  до  $t_5$ );  $\alpha_5$  - швидкість зниження температури пластин в процесі їх вивантаження з робочої зони печі (повільне зниження температури пластин в інтервалі часу від  $t_5$  до  $t_6$ );  $T_{12}$  - температура, що відповідає початку повільного зростання температури пластин (відповідає моменту часу  $t_2$ );  $T_{45}$  - температура, що

відповідає початку повільного зниження температури пластин (відповідає моменту часу  $t_5$ );  $\tau_{зав}$  – умовне позначення часу завантаження пластин в робочу зону;  $\tau_{від}$  – умовне позначення часу відпалу пластин;  $\tau_{вив}$  – умовне позначення часу вивантаження пластин з робочої зони.

На основі побудованої математичної моделі (з використанням вираження (6.17)) за допомогою ЕОМ з використанням програмного забезпечення Mathcad були проведені розрахунки кінетики зростання силіциду нікелю в неізотермічних умовах в процесах одноразового та багаторазового завантаження в піч і для визначення еквівалентного часу відпалу півки нікелю при проведенні експериментів по дослідженню процесів формування нікелевих омічних контактів.

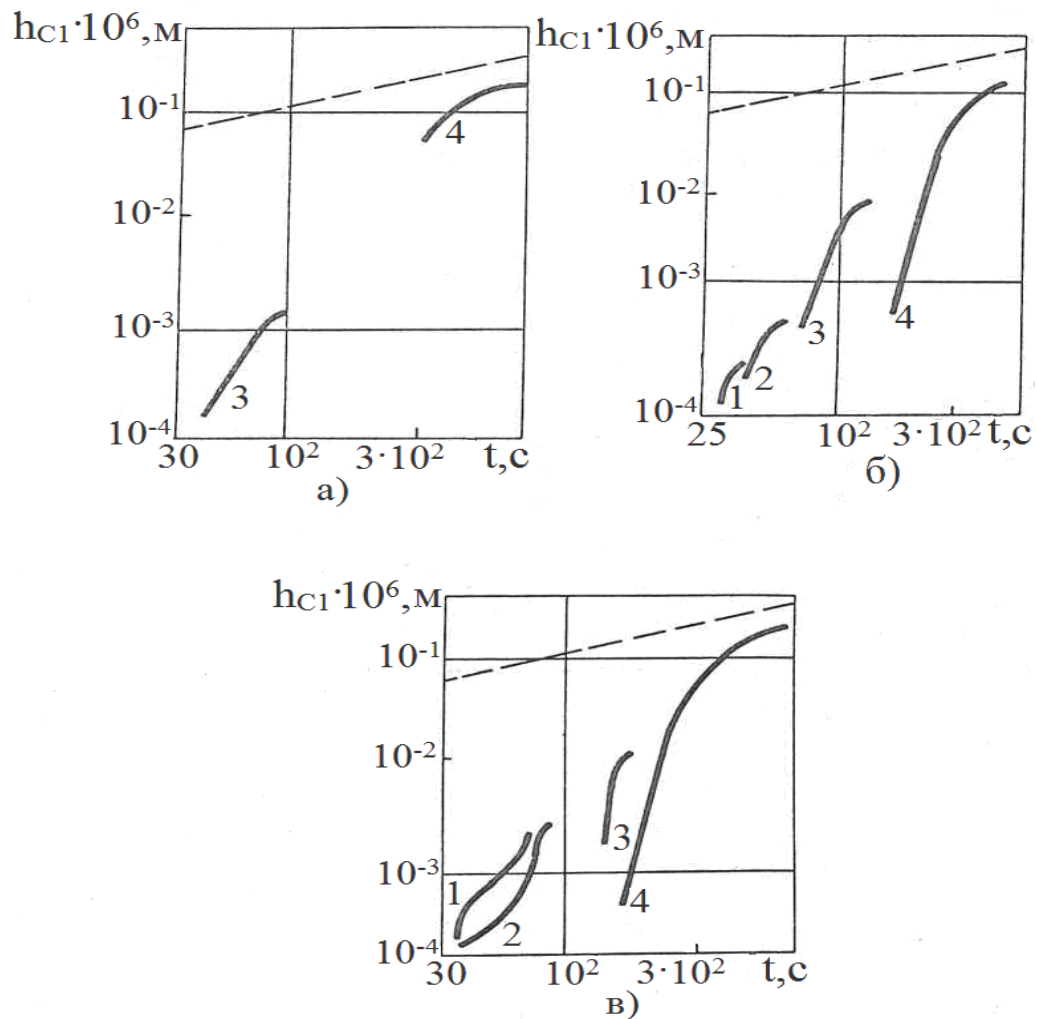


Рис.6.4. Кінетика зростання силіциду нікелю з урахуванням швидкості нагріву і охолодження пластин, які знаходилися в робочій зоні ( $T=673$  К) печі : а – 0 с, б – 30 с, в – 60 с, при різних швидкостях руху касети -  $V$ , м/с : 1 -  $2,18 \cdot 10^{-1}$ , 2 -  $7,33 \cdot 10^{-2}$ , 3 -  $1,82 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $2,60 \cdot 10^{-3}$ . Штрихова лінія відображає ідеальну залежність без урахування швидкості нагріву і охолодження пластин

В якості початкових даних, при розрахунках використовувалися усі параметри апроксимованої кінетики зміни температури, приведеної на рис.6.3 (див. табл. 6.1). На рис.6.4 – 6.6 приведені результати розрахунку кінетики неізотермічного зростання силіциду нікелю ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) в процесі одноразового циклу для температури робочої зони печі 673К. Штрихові лінії на усіх залежностях відносяться до ідеального випадку ізотермічного зростання силіциду нікелю. Розрахунок кінетики ізотермічного зростання силіциду нікелю також проводили за допомогою ЕОМ з використанням формули (6.7). Приведені розрахункові залежності (рис. 6.4-6.6) показують суттєве відхилення реальних умов відпалу плівки нікелю від ідеального ізотермічного процесу відпалу. При високих швидкостях завантаження-вивантаження партії пластин і тривалості відпалу менше 100 секунд, еквівалентний час відпалу на декілька порядків нижчий, ніж експериментальний. При зменшенні швидкості руху касети, з пластинами і збільшенні тривалості витримки пластин в робочій зоні, процес прагне до ідеального ізотермічного процесу. Ці результати підтверджують, що при проведенні експериментів обов'язково необхідно враховувати неізотермічні умови процесу відпалу плівки нікелю.

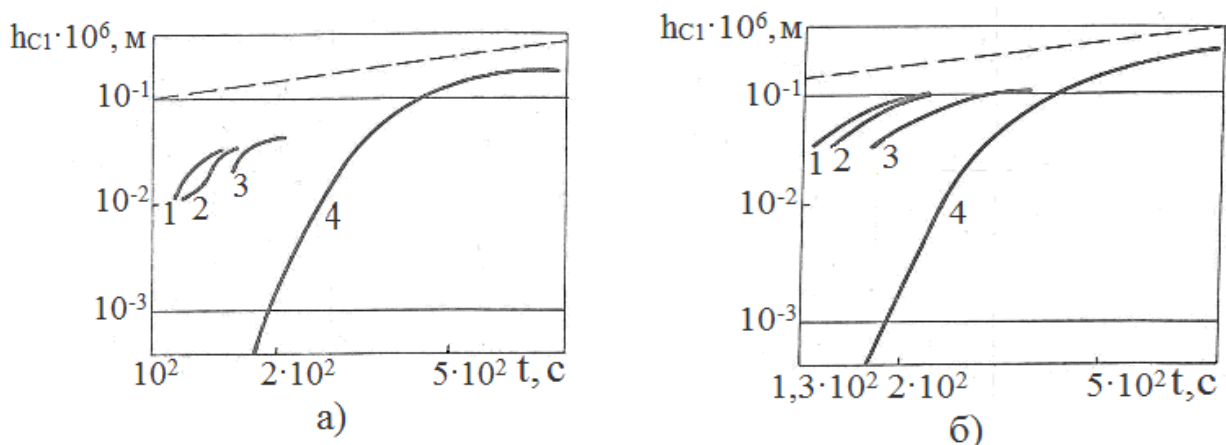


Рис. 6.5. Кінетика росту силіциду нікелю з урахуванням швидкості нагріву і охолодження пластин, які перебували при  $T = 673 \text{ K}$  в робочій зоні печі: а - 120 с, б - 240 с. Залежності зняті для різних швидкостей руху касети -  $V$ , м / с: 1 -  $2,18 \cdot 10^{-1}$ , 2 -  $7,33 \cdot 10^{-2}$ , 3 -  $1,82 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $2,60 \cdot 10^{-3}$ . Штрихова лінія відображає ідеальну залежність без урахування швидкості нагріву і охолодження пластин

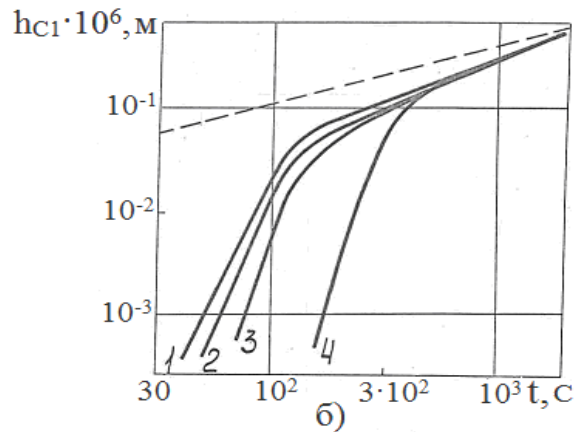
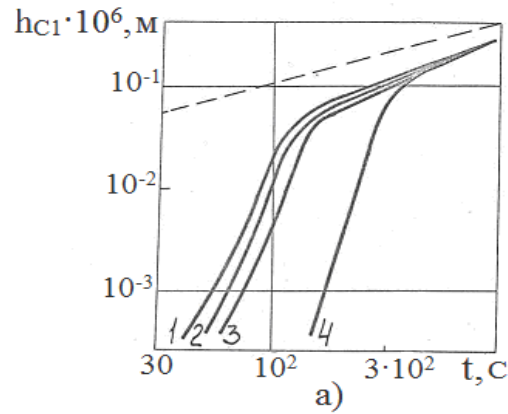


Рис. 6.6. Кінетика росту силіциду нікелю з урахуванням швидкості нагріву і охолодження пластин, які перебували в робочій зоні ( $T = 673 \text{ K}$ ) печі: а - 600 с, б - 1200 с, при різних швидкостях руху касети -  $V$ , м / с: 1 - 2,  $18 \cdot 10^{-1}$ , 2 -  $7,33 \cdot 10^{-2}$ , 3 -  $1,82 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $2,60 \cdot 10^{-3}$ . Штрихова лінія відображає ідеальну залежність без урахування швидкості нагріву і охолодження пластин

На рис. 6.7 приведені розрахункові залежності товщини зростаючого силіциду нікелю від сумарного часу витримки в робочій зоні печі при багаторазових відпалах з однаковою тривалістю кожного відпалу. Швидкість руху касети складала  $7,33 \cdot 10^{-2}$  м/с. При тривалості одноразового відпалу 60 секунд результуюча швидкість зростання силіциду виявляється в 30 разів нижче, ніж для ідеального ізотермічного відпалу. При тривалості кожної витримки в робочій зоні печі 180 секунд, відмінність швидкостей знижується до 3 разів. Нарешті, при тривалості відпалу 600 секунд, відмінність швидкостей знижується, приблизно, до 30 %.

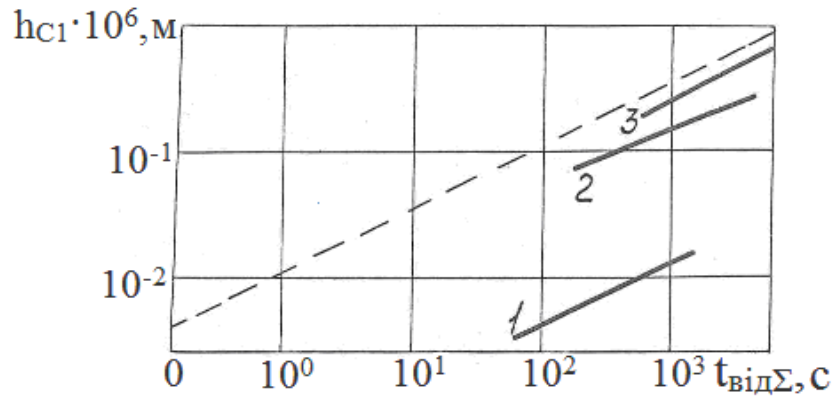


Рис. 6.7. Кінетика росту силіциду нікелю в процесі багаторазових відпалів в печі з температурою робочої зони 673 К при тривалості кожного відпалу -  $t_{\text{вiд}}$ , с: 1 - 60, 2 - 180, 3 - 600. Штрихова лінія - ізотермічний процес

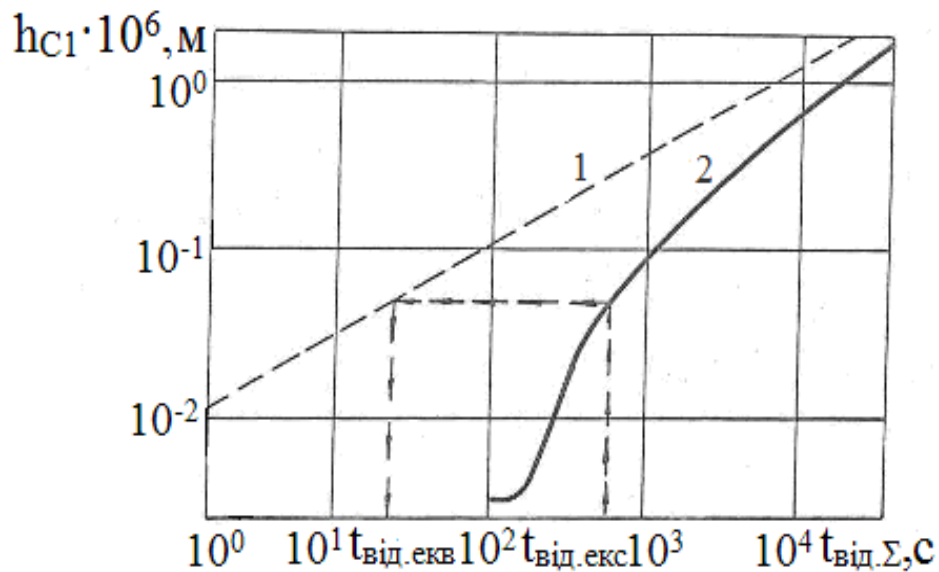


Рис. 6.8. Номограма для визначення еквівалентним умовам часу відпалу плівки нікелю ( $t_{\text{вiд.екв}}$ ) по кінетиці росту силіциду нікелю ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) в процесі багаторазових відпалів пластин в печі з температурою робочої зони 673 К: 1- штрихова лінія, що відповідає ізотермічним умовам зростання силіциду нікелю; 2 – експериментальна крива. Послідовність тривалості відпалів наступна -  $t_{\text{вiд}}$ , с: 60; 60; 120; 120; 180; 180; 240; 240; 300; 300; 600; 600;  $1,8 \cdot 10^3$ ;  $1,8 \cdot 10^3$ ;  $5,4 \cdot 10^3$ .

На рис. 6.8 приведена розрахована номограма, що характеризує кінетику зростання силіциду нікелю в неізотермічних умовах, коли використовується набір зростаючої тривалості відпалу плівки нікелю. За допомогою такої номограми можна визначати еквівалентний ізотермічним



умовам час відпалу плівки нікелю ( $t_{\text{від.екв}}$ ), причому послідовність виконання цього завдання вказують стрілки на рис. 6.8. На осі  $t_{\text{від}\Sigma}$  задаємо час відпалу, що відповідає експериментальному часу відпалу ( $t_{\text{від.екс}}$ ), з цієї точки проводимо перпендикуляр до перетину з кривою 2, з точки перетину паралельно осі  $t_{\text{від}\Sigma}$  проводимо пряму до перетину з штриховою лінією (1), з точки перетину опускаємо перпендикуляр на вісь  $t_{\text{від}\Sigma}$ , точка перетину і буде відповідати еквівалентному часу відпалу ( $t_{\text{від.екв}}$ ), що відповідає ізотермічним умовам відпалу.

Одержана номограма може бути використана для обґрунтування вибору режимів відпалу нікелевої металізації в процесі формування омичних контактів у виробництві напівпровідникових приладів на основі кремнію. При виконанні досліджень процесів формування нікелевих омичних контактів ( $T=673\text{ K}$ ) можна рекомендувати швидкість завантаження-вивантаження партії кремнієвих пластин з осадженою плівкою нікелю - менше  $7 \cdot 10^{-2}$  м/с, тривалість витримки в робочій зоні печі, при одноразових завантаженнях не менше 180 с.

Таким чином, побудовані математичні моделі росту силіцидів нікелю в ізотермічних та неізотермічних умовах, які адекватно відображають кінетику зростання силіцидів нікелю у відповідних температурних режимах. Показано, що в умовах реального виробництва зростання силіцидів нікелю завжди відбувається в неізотермічних умовах.

Проведені розрахунки кінетики неізотермічного зростання силіциду нікелю ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) в процесі одноразового та багаторазових циклів відпалу для температури робочої зони печі 673К при різних параметрах процесу відпалу показали суттєве відхилення реальних умов відпалу плівки нікелю від ідеального ізотермічного зростання силіциду нікелю.

Отримані експериментальні результати дали можливість розробити номограму, яка може бути використана у виробництві напівпровідникових приладів для відпрацювання часу відпалу нікелевої металізації, а також при проведенні експериментальних досліджень процесу зростання плівки силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

**КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 6**

1. Які достоїнства має нікель у порівнянні з іншими контактними матеріалами?
2. Охарактеризуйте температурні режими відпалу характеризують утворення силіцидів  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  і  $\text{NiSi}_2$ .
3. Дайте оцінку основним закономірностям процесу зростання силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .
4. Який силіцид утворюється при відпалі плівки нікелю у діапазоні температур 623-1023 K?
5. В чому сутність ізотермічних умов проведення процесу відпалу плівки нікелю?
6. В чому сутність неізотермічних умов проведення процесу відпалу плівки нікелю?
7. Охарактеризуйте кінетику зростання силіциду нікелю з урахуванням швидкості нагріву і охолодження пластин.
8. Дайте оцінку номограмі для визначення еквівалентного ізотермічним умовам часу відпалу плівки нікелю.
9. Який силіцид утворюється при відпалі плівки нікелю у діапазоні температур 623-1023 K?
10. Поясніть кінетика росту силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

## Розділ 7. ВПЛИВ ГЕТЕРУВАННЯ ДОМІШОК ЗА ДОПОМОГОЮ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ СИСТЕМ GE-AS(SB)-SE, AS-S-I І AS-SE НА ЗВОРОТНІ СТРУМИ ДІОДІВ

Однією з причин, що призводять до погіршення зворотних характеристик напівпровідникових приладів, є забруднення поверхні р-n переходу і покриттів, що пасивують його, домішками металів.

Очищення поверхні пластин хімічною обробкою нерідко виявляється малоефективним. Тому на даний час широко застосовують різні методи гетерування. У той же час більшість відомих технологічних прийомів гетерування небажаних домішок здійснюються з використанням високотемпературного відпалу ( $T \geq 1073\text{K}$ ). Однак, високотемпературний відпал небажаний для багатьох типів напівпровідникових приладів, оскільки призводить до деградації їх характеристик. Прикладами таких приладів можуть служити варикапи зі зворотним градієнтом концентрації домішки в базі та НВЧ - діоди. У зв'язку з цим виникла необхідність проведення досліджень щодо розробки низькотемпературних методів гетерування небажаних домішок без використання високотемпературного відпалу. Одним із таких напрямків є використання плівок халькогенідного скла для низькотемпературного гетерування.

Ця група аморфних матеріалів охоплює широке коло хімічних сполук, що характеризуються тим, що вони містять один або кілька елементів 6-ї групи періодичної системи елементів Менделєєва – так званих халькогенів (S, Se, Te). Склоутворення можливе при поєднанні халькогенів з різними елементами, такими як As, Ge, Si, Pb, Tl, P, Sb, Bi. Характерною особливістю халькогенідного скла є можливість суттєвого відхилення складу від стехіометричного, тобто відповідного хімічній формулі. Для певної, заданої системи елементів, як правило, неможливо отримати скло будь-якого складу, тобто існують певні області склоутворення, в межах яких аморфні матеріали можуть бути отримані швидким охолодженням розплаву. У той же час зразки

складів, що лежать поза області склоутворення, можуть бути отримані, подібно до аморфного кремнію, осадженням з неконденсованого стану.

Склоподібні халькогенідні сполуки є більш термодинамічно стійкими порівняно з аморфними германієм та кремнієм. Тому їхній відпал зазвичай не призводить до істотних змін фізичних властивостей.

Електропровідність халькогенідного скла в основному підпорядковується експоненційному закону:

$$\sigma = C \cdot \exp(-E_g/kT),$$

де  $E_g$  - енергія активації акту електропровідності;  $k$  - постійна Больцмана;  $T$  – абсолютна температура;  $C$  – коефіцієнт, що залежить від механізму електропровідності скла.

При цьому детальне вивчення процесів електропровідності змушує говорити не про власну провідність, а про провідність за поширеними станами поблизу краю дозволених зон.

У деяких речовинах мала величина коефіцієнта  $C$  свідчить про переважний внесок стрибкової провідності за локалізованими станами поблизу краю зони. Краї оптичного поглинання халькогенідного скла цікаві тим, що коефіцієнт поглинання зростає експоненційно зі зростанням енергії фотонів, тобто описується спектральним правилом Урбаха (переходи за участю хвостів щільності станів), а при подальшому збільшенні енергії залежність змінюється, що характерно для прямих дозволених переходів зона - зона. При цьому величину  $E_g$  природно можна вважати оптичною шириною забороненої зони.

Як показали дослідження, аморфні плівки халькогенідного скла мають гетеруючу дію по відношенню до різного роду небажаних домішок на поверхні структур напівпровідникових приладів.

## **7.1. Розробка низькотемпературних методів гетерування домішок за допомогою плівок халькогенідних стекел**

Очищення поверхні кремнієвих пластин від небажаних домішок за допомогою аморфних плівок халькогенідного скла можна проводити практично на будь-якому етапі технологічного процесу до розділення пластин на кристали. В результаті виконаних авторами робіт комплексних досліджень встановлено, що застосування гетерування за допомогою аморфної плівки скла  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  перед відпалом плівки алюмінію призводить до значного підвищення відсотка виходу придатних варикапних структур. Як вихідний матеріал для виготовлення варикапів використовувалися леговані фосфором кремнієві епітаксіальні шари з питомим опором  $1,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  і товщиною  $5,5 \text{ мкм}$ , вирощені на низькоомних підкладках n-типу. Структури варикапів виготовлялися за епітаксіально-планарною технологією. Р-n перехід створювався дифузією бору. Невипрямляючий контакт до р-n переходу наносився напиленням алюмінію у вакуумі. Потім проводилася фотолітографія по шару алюмінію. Гетерування здійснювалося в такий спосіб. На робочу сторону кремнієвих пластин методом термічного випаровування у вакуумі осаджувалась аморфна плівка скла товщиною  $0,4\text{-}0,5 \text{ мкм}$  при температурі підкладки  $300\text{К}$ , проводився відпал структур при  $573\text{К}$ , в процесі якого рухливі іони лужних металів «поглинаються» плівкою скла. Після цього плівка скла видалялася з поверхні пластин в травнику. Крім аморфної плівки скла  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  ефективними для гетерування домішок виявилися також плівки халькогенідного скла  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  і  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ . Ефективність гетерування оцінювалася за результатами розбракування готових варикапних структур за зворотним струмом (критерій придатності:  $I_{\text{зв}} \leq 0,3 \text{ мкА}$  при  $U_{\text{зв}} = 30 \text{ В}$ ).

У таблиці 7.1 наведено результати розбракування варикапних структур за зворотним струмом. Очевидно, що гетерування плівкою скла призводить до підвищення виходу придатних варикапних структур.

Варикапні структури, виготовлені з використанням гетерування плівками халькогенідного скла, мали рівні зворотних струмів у 3-10 разів нижче порівняно зі структурами, при виготовленні яких гетерування не застосовувалося.

Вплив гетерування плівками халькогенідних стекол різних складів на зворотні струми  
варикапних структур

Склад плівок, які використовуються для гетерування	Вихід придатних варикапних структур, %
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	71,5
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	70,3
$\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$	68,6

Примітка. На варикапних структурах, виготовлених без застосування геттерування, вихід придатних склав 66,5%.

На рис.7.1 показані зворотні гілки ВАХ варикапних структур, виготовлених на частинах однієї пластини: з використанням геттерування плівкою скла  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  (крива 1) і без геттерування (крива 2). З рисунка (див. крива 1) видно, що у всьому інтервалі зміни напруги, аж до початку пробою, зворотний струм варикапної структури змінюється згідно із законом, близьким до  $I_{зв} \sim V^{0,5}$ . Така залежність типова для кремнієвих р-п переходів, коли основну роль грає генерація носіїв заряду в області просторового заряду в обсязі р - п переходу, а внесок генерації на поверхні області просторового заряду незначний. Слід зазначити, що залежність  $I_{зв} \sim V^{0,5}$  не виконується за наявності електрично активних дефектів кристалічної структури в області р - п переходу. У той же час з розгляду кривої 2 видно, що зворотний струм варикапної структури, в процесі виготовлення якої геттерування не проводилося, змінюється за законом, близьким до  $I_{зв} \sim V^{0,8}$  тобто виходить за межі режиму генераційного струму просторового заряду в обсязі р - п переходу. Підвищені рівні зворотних струмів в даному випадку обумовлені наявними на поверхні забруднюючими домішками, які створюють додаткові поверхневі центри генерації.

В результаті проведених авторами робіт комплексних досліджень встановлено, що додатковий захист р - п переходу плівками халькогенідного скла  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ ,  $\text{As}_{32}\text{S}_{62}\text{J}_6$  і  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  забезпечує поліпшення зворотних характеристик і підвищує надійність

планарних і меза-діодів НВЧ-діапазону, відповідно в скляних и металокерамічних корпусах.

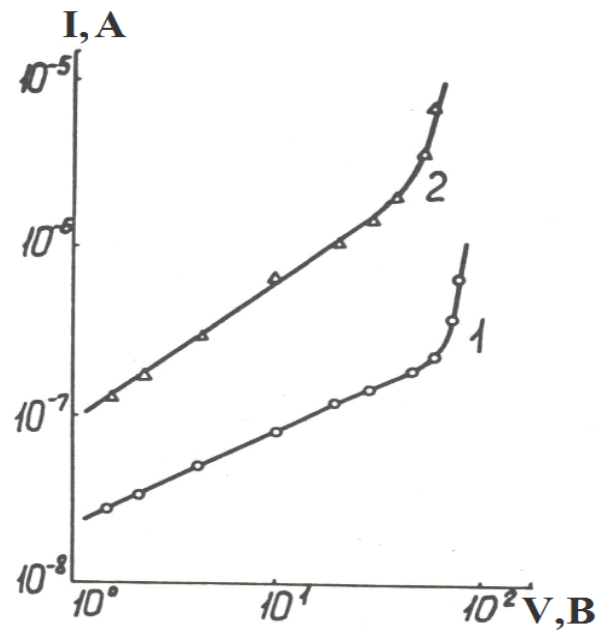


Рис. 7.1. Зворотні ВАХ варикапних структур: виготовленої з використанням гетерування плівкою халькогенідного скла (крива 1) і без використання гетерування (кривая 2)

## 7.2. Підвищення надійності діодів при використанні плівок склоподібних халькогенідів

Планарні діоди виготовлялися на легованих фосфором кремнієвих епітаксціальних шарах n - типу провідності товщиною 6 мкм і питомим опором 0,3 Ом·см за стандартною епітаксціально-планарною технологією. Після хімічної обробки проводилося термічне окислення пластин в атмосфері водяної пари. Вирощена плівка SiO<sub>2</sub> мала товщину 0,8 мкм.

P - n перехід був сформований на глибині 1,5 мкм дифузією бору з джерела В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Омичні контакти створювалися термічним напилюванням: Al товщиною 1,1 мкм з планарної та Ti-Ni з непланарної сторони пластини.

Для виготовлення меза-діодів використовувалися леговані фосфором кремнієві епітаксійні шари n - типу провідності з питомим опором 30 Ом·см і товщиною 6,5 мкм. Застосовувалася стандартна меза-епітаксціальна технологія. Меза-структури захищали

плівкою  $\text{SiO}_2$  завтовшки 0,6-0,7 мкм, одержаної височастотним плазмовим розпиленням. Перед поділом пластин зі сформованими діодними структурами на кристали поверх захисної плівки  $\text{SiO}_2$  наносилася методом лазерного випаровування аморфна плівка скла товщиною 0,5-0,7 мкм. Температура підкладки при напиленні була 300К. За допомогою фотолітографії у захисному шарі скла розкривалися вікна для приєднання виведень до кристала. Для покращення адгезії плівки халькогенідного скла до шару  $\text{SiO}_2$  та прояву її геттеруєчих властивостей після розкриття вікон проводився відпал діодних структур при температурі 563К. Після цього планарні діоди збирали в скляні, а меза-діоди в металокерамічні корпуси. Діоди випробовувалися в камері вологи при температурі 313К і відносній вологості 98% протягом 480 год.

Після випробувань проводилась разбраковка діодів по зворотному струму (критерій придатності:  $I_{зв} \leq 0,02$  мкА при  $U_{зв} = 12$  В для планарних і  $I_{зв} \leq 0,10$  мкА при  $U_{зв} = 40$  В для меза-діодів). Результати цих випробувань представлені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2

Вплив підвищеної вологості середовища на зворотні струми кремнієвих діодів

Особливості технології виготовлення приладів	Вихід придатних приладів, %	
	Планарні діоди	Меза-діоди
Діоди, захищені тільки плівкою $\text{SiO}_2$	91,4	90,1
Діоди, додатково захищені аморфною плівкою скла $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$	97,6	96,3

З таблиці 7.2 видно, що додатковий захист р - n переходу плівкою скла  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  забезпечує суттєве підвищення відсотка виходу придатних діодів, що пояснюється високою хімічною стійкістю плівки скла до впливу парів води та її геттеруєчим дією по відношенню до різноманітних небажаних домішок, що потрапляють на поверхню кристала. Випробування діодів на надійність (витримка під електричним



навантаженням протягом  $1,8 \cdot 10^6$  с) показали зниження на 4-6% кількості деградуючих у процесі випробувань приладів за рахунок використання додаткового захисту р - n переходу плівкою халькогенідного скла.

Однією з проблем технології НВЧ – діодів є захист р - n переходу після створення омичних контактів та витравлювання рельєфу. Методи термічного окислення кремнію, які забезпечують отримання плівок двоокису кремнію з низькими значеннями сумарного заряду, не можуть бути використані в даному випадку, оскільки проводяться при високих температурах. Плівки  $\text{SiO}_2$ , що наносяться на поверхню кремнію при низьких температурах не забезпечують отримання малих рівнів зворотних струмів діодів.

Таблиця 7.3

Вплив захисних покриттів р- n переходу на зворотні струми меза-структур

Значення зворотного струму, мкА	
Захист р- n переходу аморфною плівкою скла $\text{As}_{37}\text{S}_{55}\text{J}_8$	Захист р- n переходу плівкою $\text{SiO}_2$ , отриманою піролітичним розкладом силану
0,002	0,040
0,080	0,400
0,200	0,800
0,008	2,000
0,020	0,080
0,100	0,200
0,250	1,700
0,006	0,900
0,030	0,190
0,040	0,007
Середнє значення зворотного струму, мкА	
0,074	0,630

У зв'язку з цим нами для захисту р - n переходу використовувалися плівки халькогенідного скла складу  $As_{37}S_{55}J_8$ . Досліджувані партії НВЧ-діодів були виготовлені на легованих фосфором кремнієвих епітаксіальних шарах товщиною 5 мкм і питомим опором 30 Ом·см за стандартною меза-епітаксіальною технологією. Р - n перехід отримували дифузією бору в дві стадії: загонка бору при температурі 1323К методом відкритої труби і розгонка бору при 1373К в середовищі аргону. Після видалення боросилікатного скла на поверхню пластини напилювався алюміній і проводилася фотолітографія по ньому. Відпал плівки алюмінію здійснювався за температури 783К у атмосфері аргону. Потім на поверхню пластин методом лазерного випаровування наносилася аморфна плівка скла  $As_{37}S_{55}J_8$  товщиною 0,7-0,8 мкм. За допомогою фотолітографії у шарі скла розкривалися вікна для приєднання виведень до кристала. Після цього пластини відпальовали в термостаті при температурі 493К протягом  $2,4 \cdot 10^3$  с. У таблиці 7.3 наведено результати вимірів зворотних струмів діодних структур з різним захистом р - n переходу при зворотній напрузі 35 В.

Як видно з таблиці 7.3, застосування плівки халькогенідного скла  $As_{37}S_{55}J_8$  для захисту р - n переходу забезпечує значне зменшення рівня зворотних струмів меза-структур, що можна пояснити більш низькою щільністю поверхневих станів на межі розділу Si -  $As_{37}S_{55}J_8$  проти щільністю поверхневих станів межі розділу Si - SiO<sub>2</sub>.

### 7.3. Травник для халькогенідних стекол

Здійснення фотолітографії по шару халькогенідного скла є складним завданням, оскільки якість процесу фотолітографії залежить від великої кількості різних факторів. Найбільш часто для розчинення плівок склоподібних халькогенідів використовують лужні травники на основі NaOH та KOH.

Також як травники для халькогенідного скла можуть бути використані: водний розчин диметиламіну і розчин біхромату калію в розведеній сірчаній кислоті. Основним недоліком перших трьох травників є розчинність у них практично всіх застосовуваних в електронній промисловості фоторезистів, що виключає використання даних травників для здійснення фотолітографії. Крім того, травлення структур напівпровідникових приладів у розчинах лугів NaOH

та КОН призводить до забруднення поверхні р-п переходу позитивно зарядженими іонами  $K^+$  та  $Na^+$ , що викликає збільшення його зворотного струму за рахунок іонного струму витоку.

До складу останнього з розглянутих вище чотирьох травників входить біхромат калію. При його дисоціації у розчині травника з'являються позитивно заряджені іони калію, що, як зазначалося вище, призводить до зростання струмів витоку оброблюваних у травнику р - п переходів.

Розробка нових методів гетерування забруднюючих домішок на поверхні р-п переходу та підвищення надійності кремнієвих діодів за допомогою плівок халькогенідного скла викликала необхідність пошуку складу травника для халькогенідного скла, що виключає недоліки відомих травників. Виходячи з поставленої задачі, нами розроблений травник для здійснення фотолітографії по шару халькогенідного скла, що включає триокис хрому, сірчану кислоту і воду. Відмінні риси травника наступні: по-перше, до складу даного травника стійкі переважна більшість фоторезистів; по-друге, у складі травника відсутні речовини, що містять іони натрію та калію.

Травник був випробуваний у виробництві кремнієвих діодів із меза-структурою. Як вихідний матеріал для виготовлення діодів використовували леговані фосфором кремнієві епітаксціальні шари товщиною 9 мкм і питомим опором 0,75 Ом см. Структури діодів виготовляли за стандартною меза-епітаксальною технологією. Омичний контакт до р-області формувався напиленням плівки алюмінію у вакуумі з подальшим її відпалом за температури  $T=783K$ . Після отримання меза-структур на пластини наносилась плівка халькогенідного скла. Потім проводилася фотолітографія по шару скла з використанням фоторезиста ФП-РН-27В і травника на основі триокису хрому та сірчаної кислоти. Межі кількісного складу компонентів травника вибиралися з погляду швидкості травлення склоподібних плівок, а також якості процесу фотолітографії - наявність розтравів плівки, залишків скла у вікнах після фотолітографії тощо.

Експериментально встановлено, що визначальну роль на швидкість травлення надає вміст у травнику триокису хрому. При збільшенні вмісту триокису хрому в травнику від 3 до 15% швидкість травлення підвищується. Подальше збільшення

вмісту триокису хрому в травнику призводить до поступового уповільнення швидкості травлення. При вмісті триокису хрому в травнику >30% швидкість травлення скла суттєво зменшується. Значне зниження швидкості травлення спостерігається і у випадках використання травників із вмістом триокису хрому <3%. Як було встановлено з допомогою експериментів, зі збільшенням вмісту сірчаної кислоти в травнику від 1 до 10 % швидкість травлення трохи підвищується. Подальше збільшення вмісту сірчаної кислоти у травнику практично не збільшує швидкості травлення плівок халькогенідного скла.

Таблиця 7.4

Результати контролю зовнішнього виду пластин після фотолітографії по шару скла

Склад скла	Товщина шару скла, мкм	Час травлення, с	Співвідношення компонентів травника	Якість процесу фотолітографії
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	0.40	360	3:1:96	задовільне - по краю пластини розтрав
$\text{As}_{32}\text{S}_{62}\text{J}_6$	0.40	330	3:10:87	задовільне - залишки скла у вікнах по краю пластини
$\text{Ge}_{28}\text{Se}_{66}\text{Sb}_6$	0.45	305	30:1:69	добре - розтравів і залишків скла немає
$\text{Ge}_{28}\text{Se}_{66}\text{Sb}_6$	0.40	290	30:10:60	добре - розтравів і залишків скла немає
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	0.40	90	9:3:88	добре - розтравів і залишків скла немає

З отриманих дослідних даних було визначено межі кількісного складу компонентів травника, які дозволяють проводити фотолітографію по шару халькогенідного скла задовільної якості. Ці граничні межі компонентів

травника мають такі співвідношення, мас. %: триокис хрому: 3 – 30; сірчана кислота: 1 – 10; вода: 60 - 96.

Поряд з дослідженням впливу кількісного складу компонентів травника на якість фотолітографії проводилося порівняння впливу травника на основі триокису хрому та сірчаної кислоти та травника на основі біхромату калію та сірчаної кислоти на зворотні струми меза-структур.

У таблиці 7.5 наведено результати розбракування за зворотним струмом партій меза-структур із захистом р - n переходу плівкою халькогенідного скла  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  при використанні для проведення фотолітографії по шару скла відомого і розробленого травників. Причому кожна з партій меза-структур ділилася навпіл, а фотолітографія на цих половинах проводилася з використанням різних травників. Критерій придатності:  $I_{\text{зв}} \leq 0,05$  мкА при  $U_{\text{зв}} = 30$  В.

Таблиця 7.5

Вплив травників для халькогенідних стекол на зворотні струми меза-структур

Партії меза-структур	Вихід придатних меза-структур, %	
	Меза - структури, на яких фотолітографія по шару скла проводилась з використанням травника $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 9:3:88$	Меза - структури, на яких фотолітографія по шару скла проводилась з використанням травника $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 9:3:88$
1	75,4	74,1
2	77,3	75,1
3	69,4	68,8
4	73,4	70,6
5	71,6	69,5

Наведені у таблиці 7.5 експериментальні результати можна пояснити так. Як зазначалося вище, у складі відомого травника як окислювач скла

використовується біхромат калію. При дисоціації останнього у розчині травника з'являються позитивно заряджені іони калію. До складу розробленого травника не входять компоненти, що містять лужні метали. Цим можна пояснити вищі значення відсотка виходу придатних меза-структур, під час виготовлення яких використовувався розроблений нами травник (див. табл. 7.5).

### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Поясніть принципи гетерування домішок плівками халькогенідних стекол.
2. Охарактеризуйте низькотемпературний гетер на основі плівки  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ .
3. Дайте оцінку низькотемпературному гетеру на основі плівки  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ .
4. Охарактеризуйте низькотемпературний гетер на основі плівки  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ .
5. Як діє додатковий захист кристалів плівками халькогенідних стекол?
6. Назвіть склад типового травника для халькогенідних стекол, в якому не використовуються луи.
7. Як впливають іони  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$  на струми витоку в р-п переході?
8. Назвіть межі компонентів травника, в якому застосовується: триокис хрому, сірчана кислота та вода.
9. Охарактеризуйте принцип дії гетера на основі халькогенідного стекла?
10. Назвіть температури відпалу плівок халькогенідних стекол, які забезпечують якісне гетерування домішок.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ravi K.V. Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon. John Wiley & Sons, New York, 1981. 379 p.
2. Lecrosnier D., Paugam J., Richou F. et al. Influence of phosphorus-induced point defects on a gold-gettering mechanism in silicon // J. Appl. Phys., 1980. Vol. 51. №2. P. 1036-1040.
3. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки. Навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2010. 224с.
4. Meda L., Gerofolini G.F., Queirodo Gr. Impurities and defects in silicon single crystal //Progress Crystal Growth and Characterization, 1987. Vol.15. №2. P. 97-131.
5. Milnes A. G. Deep Impurities In Semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 1973. 526 p.
6. Квітка С.О. Електроніка та мікросхемотехніка. Підручник. – Мелітополь: Видавничо- поліграфічний центр «Люкс», 2019. 223 с.
7. Renschi S. Durability of mechanical damage gettering effect in Si wafers // Japanese Journal of Applied Physics, 1984. Vol. 23. №8. Pt.1. P. 959-964.
8. Murarka S.P. Silicides for VLSI Applications. Academic Press. 1983. 200 p.
9. Готра З.Ю., Лопатинський І.С., Лукіянець Б.А., Микитюк З.М., Петрович І.В. Фізичні основи електронної техніки. Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2004. 880с.
10. Кузмичев А.І., Писаренко Л.Д., Цибульський Л.Ю. Технологічні основи електроніки. Книга 1. Технологія виробництва мікросхем. Навчальний посібник. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 127с.
11. Філяшкін М.К. Мікроелектромеханічні системи: Навчальний посібник – К.: НАУ, 2019. 276 с.
12. Мандзюк В.І., Когут І.Т. Фізико-технологічні основи мікросистемної техніки. Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Нова зоря, 2008. 154 с.
13. А. Буняк. Електроніка та мікросхемотехніка. – Київ-Тернопіль: СМП “Астон”, 2001. 382 с.

14. Находкін М.Г., Шека Д.І. Фізичні основи мікро- та наноелектроніки: підручник. - К.: Київський ун-т, 2005. 431 с.
15. Kukurudziak M.S. Influence of Surface Resistance of Silicon p-i-n Photodiodes  $n^+$ -Layer on their Electrical Parameters // Phys. Chem. Solid State, 2022. V. 23. № 4. P. 756–763.
16. Опанасюк Н.М., Однодворець Л.В., Степаненко А.О. Технологічні основи електроніки (практикуми). Навчальний посібник Суми : СумДУ, 2013. 105 с.
17. Васильєва Л. Д., Медведенко Б. І., Якименко Ю. І. Напівпровідникові прилади. Підручник. К.: Кондор, 2008. 556 с.
18. Tu K.N., Analysis of marker motion in thin – film silicide formation // J. Appl. Phys, 1977. V.48, №8. P. 3379-3382.