

*Г.А.Зеликман,  
Е.З.Мазель,  
Ф.П.Пресс  
и С.В.Фронк*

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ  
КРЕМНИЕВЫЕ  
ДИОДЫ  
и ТРИОДЫ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭНЕРГИЯ»

Г. А. ЗЕЛИКМАН, Е. З. МАЗЕЛЬ, Ф. П. ПРЕСС  
и С. В. ФРОНК

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ  
КРЕМНИЕВЫЕ  
ДИОДЫ И ТРИОДЫ,  
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ЭНЕРГИЯ“

МОСКВА

1964 ЛЕНИНГРАД

*В книге рассмотрены способы создания электронно-дырочных переходов и контактов в кремниевых диодах и транзисторах. Книга рассчитана на инженеров, занимающихся разработкой и производством кремниевых приборов, и на студентов высших технических учебных заведений, специализирующихся в области производства полупроводниковых приборов.*

---

**Г. А. Зеликман, Е. З. Мазель, Ф. П. Пресс и С. В. Фронк,**  
**Полупроводниковые кремниевые диоды и триоды, техно-**  
**логия производства. М.—Л., издательство „Энергия“, 1964,**  
**184 с. с илл.**

Темплан 1963 г., поз. № 314

Редакторы **А. С. Добкин, А. С. Смольский**  
Техн. редактор **О. П. Печенкина**

---

Сдано в набор 8/II 1964 г.	Подписано к печати 7/V 1964 г.
Т-04310      Бумага 84×108 <sup>1/32</sup>	9,43 печ. л.      Уч.-изд. л. 10,0
Тираж 20 000 экз.	Цена 50 коп.      Зак. 1069

---

Московская типография № 10 Главполиграфпрома  
Государственного комитета Совета Министров СССР по печати  
Шлюзовая наб., 10.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В качестве одной из основных задач в области развития промышленности XXII съезд КПСС отметил задачу увеличения выпуска полупроводниковых приборов. Среди этих приборов с каждым годом все большее распространение приобретают кремниевые диоды и транзисторы.

Широкое применение кремниевых диодов и транзисторов объясняется тем, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с германиевыми. Кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах; в связи с этим они допускают более высокие удельные нагрузки и при тех же габаритах могут в одинаковых условиях рассеять большие мощности. Кремниевые диоды и транзисторы могут работать при значительно больших напряжениях, чем германиевые. Малые обратные токи кремниевых диодов и транзисторов и возможность работы в области резкого пробоя электронно-дырочных переходов позволяют создавать принципиально новые приборы и схемы, неосуществимые при использовании германия.

Литература на русском языке, посвященная кремниевым приборам, крайне ограничена и состоит из небольшого числа статей и переводов. Почти все эти работы посвящены описанию параметров различных типов диодов и транзисторов. Основное назначение данной работы дать описание технологических процессов, используемых в разработке и производстве кремниевых диодов и транзисторов. Рассмотрению отдельных технологических приемов в книге предпослано изложение основных свойств кремния как материала для полупроводниковых приборов.

Авторы не ставили перед собой цели дать полное описание всей технологии изготовления диодов и транзисторов, а ограничились лишь рассмотрением способов создания электронно-дырочных переходов и невыпрямляющих контактов, так как именно эти процессы являются определяющими в разработке и производстве описываемых приборов.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава первая. Физические и химические свойства кремния . . . . .</b>	<b>5</b>
1-1. Общие физические свойства . . . . .	5
1-2. Химические свойства . . . . .	7
1-3. Электрические свойства . . . . .	10
1-4. Дефекты структуры . . . . .	26
1-5. Влияние термической обработки . . . . .	30
<b>Глава вторая. Методы создания электронно-дырочных переходов в кремнии. Выращивание из расплава и сплавление . . . . .</b>	<b>35</b>
2-1. Общие замечания . . . . .	35
2-2. Метод выращивания из расплава . . . . .	36
2-3. Метод сплавления . . . . .	40
<b>Глава третья. Методы создания электронно-дырочных переходов на кремнии. Диффузия и эпитаксиальное выращивание . . . . .</b>	<b>76</b>
3-1. Краткое описание метода . . . . .	76
3-2. Основы теории диффузионных процессов . . . . .	77
3-3. Методика исследования диффузионных слоев . . . . .	92
3-4. Способы осуществления процессов диффузии . . . . .	106
а) Диффузия из паровой фазы . . . . .	106
б) Диффузия из поверхностного слоя . . . . .	111
в) Двухступенчатая диффузия . . . . .	127
г) Комбинированные способы . . . . .	129
д) Обратная диффузия . . . . .	133
3-5. Экспериментальные данные по диффузии элементов в кремний . . . . .	134
3-6. Оборудование и методические указания . . . . .	147
3-7. Метод эпитаксиального выращивания . . . . .	152
<b>Глава четвертая. Методы создания контактов к электродам кремниевых диодов и транзисторов . . . . .</b>	<b>164</b>
4-1. Общие замечания . . . . .	164
4-2. Создание контактов методом сплавления . . . . .	167
4-3. Другие методы создания контактов . . . . .	172
Литература . . . . .	176

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

# ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

### 1-1. ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кремний — элемент IV группы периодической системы элементов Менделеева, имеет порядковый номер 14. Известны три стабильных —  $\text{Si}^{28}$  (92,28 %)\*,  $\text{Si}^{29}$  (4,67 %),  $\text{Si}^{30}$  (3,05 %) и два радиоактивных —  $\text{Si}^{27}$  ( $\beta^+$ ; 4,9 сек),  $\text{Si}^{31}$  ( $\beta^-$ ; 170 мин) изотопа кремния. Формула электронной структуры кремния имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

Кремний кристаллизуется в кубической гранецентрированной пространственной решетке типа алмаза с постоянной решетки, равной 3,569 Å (при 25° С). Каждый атом кремния в кристалле окружен четырьмя ближайшими соседями, находящимися от него на одинаковом расстоянии, так что их центры лежат в вершинах правильного тетраэдра. Атомы кремния в кристаллической решетке связаны друг с другом ковалентной связью.

Методы получения и свойства кремния, а также методы измерения его электрофизических параметров достаточно подробно описаны в литературе [Л. 1-1—1-14].

В табл. 1-1 приведены численные значения некоторых величин, характеризующих физические свойства кремния.

---

\* Цифры в скобках указывают: для стабильного изотопа — его относительное содержание в кремнии, полученном из руды; для радиоактивного изотопа — характер распада и величину периода полураспада.

Таблица 11

Величины	Численное значение	Примечание
Атомный номер . . . . .	14	
Атомный вес . . . . .	28,09	
Постоянная решетки (25° С), см . . . . .	$5,4297 \cdot 10^{-8}$	[Л. 1-16]
Число атомов в см <sup>3</sup> . . . . .	$5,00 \cdot 10^{22}$	
Плотность (25° С), г/см <sup>3</sup> . . . . .	2,3283	[Л. 1-16]
Теплопроводность (25° С), кал/сек× ×см·град . . . . .	0,2	[Л. 1-17]
Теплоемкость:		
от 20 до 100° С, кал/г·град . . . . .	0,181	[Л. 1-8]
от 1 200° С до температуры плавления, кал/г·град . . . . .	0,232	[Л. 1-15]
от температуры плавления до 1 500° С, кал/г·град . . . . .	0,218	[Л. 1-15]
Теплота плавления, кал/г·атом . . . . .	$12,095 \pm 100$	[Л. 1-15]
Температура плавления, °С . . . . .	$1412 \pm 2$	[Л. 1-15]
Температура кипения, °С . . . . .	2 600	[Л. 1-8]
Относительная диэлектрическая проницаемость . . . . .	12	[Л. 1-8]
Удельная магнитная восприимчивость (18° С), СГСМ единицы . . . . .	$-0,13 \cdot 10^{-6}$	[Л. 1-8]

Коэффициент линейного расширения кремния равен, по данным [Л. 1-15],  $4,15 \cdot 10^{-6}$  1/град при 10—50° С, а по данным [Л. 1-16]  $2,4 \cdot 10^{-6}$  1/град при 25° С и  $3,6 \cdot 10^{-6}$  1/град при 150° С. Коэффициент линейного расширения кремния является величиной анизотропной и зависит от кристаллографического направления.

Величина поверхностного натяжения кремния найдена равной в атмосфере аргона при температуре затвердевания  $7,2 \cdot 10^{-1}$  н/м [Л. 1-18], в атмосфере гелия при 1 450° С— $7,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-1}$  н/м и в атмосфере водорода  $(7,3—8,3) \cdot 10^{-1}$  н/м [Л. 1-19].

Упругость пара выражается для твердого кремния при температуре от 1 200° С до точки плавления уравнением

$$\lg P \text{ мм рт. ст.}^* = -\frac{18\,000}{T} - 1,022 \lg T + 12,83;$$

\* 1 мм рт. ст. = 133,3 н/м<sup>2</sup> (ГОСТ 9867-61).

а для жидкого кремния уравнением

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{17100}{T} - 1,022 \lg T + 12,31.$$

Для удобства приведем величины упругости пара кремния при различных температурах [Л. 1-20]:

Упругость пара, мм рт. ст	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1
Температу- ра, °С	997	1 082	1 177	1 282	1 407	1 547	1 713	1 927

Рассмотрение оптических свойств кремния выходит за рамки настоящей книги, к тому же этот вопрос достаточно подробно освещен в литературе (см., например, [Л. 1-5, 1-10, 1-21]). Отметим лишь, что степень прозрачности кремния для инфракрасного излучения зависит от наличия в нем дефектов решетки, различных примесей и особенно кислорода. Методы использующие это свойство, в настоящее время широко применяются для физических исследований свойств кремния.

## 1-2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства кремния были подробно исследованы задолго до того, как были открыты его полупроводниковые свойства (см., например, [Л. 1-22]).

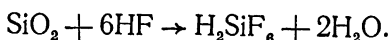
Для кремния известно два ряда химических соединений, отвечающих основным валентностям 2 и 4, причем соединения двухвалентного кремния менее распространены из-за их сравнительно низкой устойчивости.

Кремний при обычных условиях нерастворим в кислотах, за исключением смеси концентрированных азотной (60—70%) и плавиковой (40—49%) кислот. Эту смесь с различными объемными соотношениями HNO<sub>3</sub> и HF (от 5:1 до 1:1 соответственно) обычно используют для травления и очистки кремния при изготовлении диодов и транзисторов. Часто применяют более сложные трехкомпонентные травители, содер-



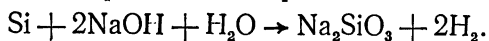
жащие помимо  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$  уксусную кислоту, бром или другие добавки. В зависимости от состава травителя меняются скорость и характер травления кремния.

Механизм кислотного травления кремния заключается в его окислении азотной кислотой до  $\text{SiO}_2$  и растворении образующейся двуокиси плавиковой кислотой согласно реакции



Если в процессе травления скорость образования двуокиси больше скорости ее растворения, происходит окисление поверхности кремния.

Кремний хорошо растворяется в щелочах, которые переводят его в соли кремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) с выделением при этом водорода:



Поскольку кремниевая кислота является очень слабой, ее соли в разбавленных растворах практически нацело гидролизваны, вследствие чего концентрация ионов  $[\text{OH}]^-$  в растворе в процессе указанной реакции почти не меняется. Поэтому реакция сводится к каталитическому разложению кремния и крайне медленно идет даже в очень слабых щелочных растворах (например, в воде, содержащей следы растворенного стекла).

На практике щелочное травление кремния применяют значительно реже кислотного. Для травления используют водный раствор горячей щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ), концентрация которой меняется от 5 до 30%.

Процессы, происходящие при травлении кремния, являются довольно сложными и в настоящее время еще не полностью изучены. В частности, помимо состава травителя, существенное влияние на эти процессы оказывают такие факторы, как температура травителя, наличие в нем примесей и конвекционных потоков, дефекты и примеси в кремнии и его кристаллографическая ориентация. Подробное изложение вопросов химического и электрохимического травления кремния содержится в [Л. 1—23].

Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах, с некоторыми из них (например,  $\text{Zn}$ ,

Al, Sn, Pb, Au, Ag) он не вступает в химические соединения, с другими (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi) образует силициды. Силициды кремния, как правило, являются твердыми веществами, устойчивыми к воздействию кислот и высоких температур; щелочами они легко разлагаются.

С фтором кремний начинает реагировать уже при комнатной температуре, с хлором, бромом и серой — при температуре порядка 400—600°С. Реакция с углеродом (образование карбида кремния — SiC) начинается при 1 200°С, но идет при этой температуре крайне медленно. Нитрид кремния — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — образуется при температурах порядка 1 300°С. Бор, фосфор и сурьма не реагируют с кремнием вплоть до очень высоких температур.

В атмосфере воздуха на поверхности кремния почти всегда имеется очень тонкая пленка окисла. Для кремния известны два окисных соединения: моноокись кремния — SiO и двуокись кремния — SiO<sub>2</sub>. Моноокись менее устойчива, она медленно окисляется кислородом воздуха и легко растворяется в щелочах с образованием солей кремниевой кислоты и водорода.

Двуокись кремния является его наиболее устойчивым кислородным соединением. Она встречается в виде нескольких кристаллографических модификаций — кварца (плотность 2,26—2,65 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}^{\circ} < 1\,470^{\circ}\text{C}$ ), кристобалита (плотность — 2,32 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}^{\circ} = 1\,710^{\circ}\text{C}$ ), тридемита (плотность 2,28—2,32 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}^{\circ} = 1\,670^{\circ}\text{C}$ ), и др. При обычных температурах двуокись кремния не растворяется в воде и кислотах (за исключением плавиковой кислоты), щелочи переводят ее в раствор с образованием силикатов. При высокотемпературном спекании SiO<sub>2</sub> с борным (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или фосфорным (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ангидридами образуются соответственно боро-силикатные или фосфоросиликатные стекла переменного состава — B<sub>x</sub>(P<sub>x</sub>)Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Эти стекла иногда используют в качестве источника диффундирующей примеси при изготовлении диодов и транзисторов.

В последнее время поверхностное окисление кремния широко применяют в технологии изготовления кремниевых приборов как для создания защитного слоя при проведении локальной диффузии из газовой

фазы (планарная технология), так и для защиты и стабилизации поверхности электронно-дырочных переходов. Для создания поверхностных окисных пленок используют термическое окисление кремния, так как термически выращенная двуокись является более чистой и обладает более высоким удельным сопротивлением (порядка  $10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ) по сравнению с электрохимически выращенной  $\text{SiO}_2$  (удельное сопротивление около  $10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ) [Л. 1-24]. Процесс термического окисления ведут при атмосферном давлении и температурах от  $900^\circ \text{C}$  до  $1200^\circ \text{C}$  в атмосфере сухого кислорода, влажного кислорода или паров воды. Если температура окисления кремния выше  $1000^\circ \text{C}$ , скорость образования окисной пленки подчиняется параболическому закону [Л. 1-25]:

$$x^2 = (\text{const}) t,$$

где  $x$  — толщина пленки  $\text{SiO}_2$ ;

$t$  — время окисления.

При низкотемпературном (ниже  $1000^\circ \text{C}$ ) окислении кремния кинетика реакции соответствует смешанному линейно-параболическому закону:

$$x^2 + (\text{const})_1 x = (\text{const})_2 t.$$

В настоящее время ведутся работы по окислению кремния при повышенных давлениях и более низких температурах [Л. 1-26].

Для кремния известен целый класс химических соединений, называемых кремнийорганическими. Кремнийорганические соединения отличаются от обычных (углеродных) органических соединений большей термостойкостью и широко применяются для защиты и стабилизации поверхности электронно-дырочных переходов [Л. 1-27, 1-28].

### 1-3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В настоящем разделе приводятся краткие определения и возможно более достоверные числовые значения наиболее важных величин, необходимых при расчете электрических характеристик кремниевых диодов и транзисторов.

**Концентрация носителей заряда.** Применение законов квантовой статистики к электронам и дыркам, на-

ходящимся в тепловом равновесии в идеальном кристалле невырожденного полупроводника, позволяет вычислить концентрацию электронов в зоне проводимости и дырок в заполненной зоне:

$$n_e = \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_c - F}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_c - F}{kT}}; \quad (1-1)$$

$$p_e = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{F - E_v}{kT}} = N_v e^{-\frac{F - E_v}{kT}}. \quad (1-2)$$

где эффективные массы электронов  $m_n^*$  и дырок  $m_p^*$  в кремнии равны соответственно  $1,1m_0$  [Л. 1-9] и  $0,59 m_0$  [Л. 1-29].

Выражения (1-1) и (1-2) могут быть записаны в другом виде. Можно показать [Л. 1-1], что собственный уровень Ферми равен:

$$E_i = \frac{1}{2} \left( E_c + E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_c} \right). \quad (1-3)$$

Вводя электростатический потенциал

$$\psi = -\frac{E_i}{q} \quad (1-4)$$

и химический потенциал

$$\varphi = -\frac{E}{q}, \quad (1-5)$$

получаем:

$$n_e = n_i e^{q \left( \frac{\psi - \varphi}{kT} \right)}; \quad (1-6)$$

$$p_e = n_i e^{q \left( \frac{\varphi - \psi}{kT} \right)}. \quad (1-7)$$

В соответствии с (1-1) и (1-2) произведение концентраций электронов и дырок при тепловом равновесии можно записать в виде

$$n_e p_e = n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 2,33 \cdot 10^3 \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right) T^3 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (1-8)$$

Концентрация носителей тока в чистом кремнии (собственная концентрация), вычисленная по экспериментальным данным, для кремния в диапазоне температур не выше  $700^\circ\text{K}$  имеет вид [Л. 1-30]:

$$n_i^2 = n_e p_e = 1,5 \cdot 10^{23} T^3 e^{-\frac{1,21}{kT}}. \quad (1-9)$$

Выше этой температуры ширина запрещенной зоны заметно зависит от электростатического взаимодействия носителей тока и определяется выражением [Л. 1-31]:

$$\Delta E = -7,1 \cdot 10^{-10} (n_e p_e)^{1/2} T^{-1/2}. \quad (1-10)$$

На рис. 1-1 изображен ход температурной зависимости концентрации собственных носителей заряда в кремнии, вычисленный на основании равенств (1-9) и (1-10).

Наличие примесей и других дефектов в решетке кристалла изменяет зонную структуру, создавая дополнительно уровни в запрещенной зоне. Элементы третьей и пятой групп образуют в кремнии неглубокие донорные и акцепторные уровни, сравнительно близко расположенные к краям соответствующих зон. Остальные примеси дают в кремнии один или несколько глубоко лежащих уровней. Цинк имеет два акцепторных уровня. Золото и медь имеют один акцепторный и один донорный уровень. Марганец и железо являются донорами, в то время как в германии они акцепторы.

Интересно отметить, что месячная выдержка при комнатной температуре образцов кремния, легированных железом, изменяет энергию активации донорного уровня железа с 0,4 до 0,55 эв [Л. 1-32]. Причина этого явления пока еще не выяснена.

Имеется ряд сообщений о взаимодействии примесей в кремнии друг с другом. Так, например, при введении цинка в кремний *p*-типа в нем появляются новые акцепторные уровни, причем их концентрация равна концентрации исходных акцепторных уровней, которые исчезают [Л. 1-33]. Причина появления этих уровней, вероятно, заключается в образовании комплексов, состоящих из цинка и исходного акцепторно-

го атома [Л. 1-9]. Взаимодействие примесей с дислокациями и дефектами структуры может оказаться причиной изменения концентрации электронов и дырок, происходящей при термообработке кремния (см. стр. 30).

В табл. 1-2 указаны энергия ионизации и тип примесного уровня различных элементов в кремнии.

Появление дополнительных уровней в запрещенной зоне ведет к изменению числа основных носителей тока, т. е. электронов в кремнии *n*-типа и дырок в кремнии *p*-типа; уровень Ферми при этом сдвигается от середины к одной из границ запрещенной зоны. При достаточно малой концентрации примеси полупроводник остается невырожденным и выражения (1-6) и (1-7) определяют суммарную концентрацию собственных и примесных носителей. В соответствии с этими выражениями при увеличении степени легирования (считая, что каждый атом легирующего материала дает один электрон или одну дырку) температурная зависимость концентрации основных носителей заряда ослабляется, так как уровень Ферми приближается к границе запрещенной зоны.

На рис. 1-2 приведена зависимость концентрации основных и неосновных носителей заряда от температуры в кремнии в предположении, что в *n*-области

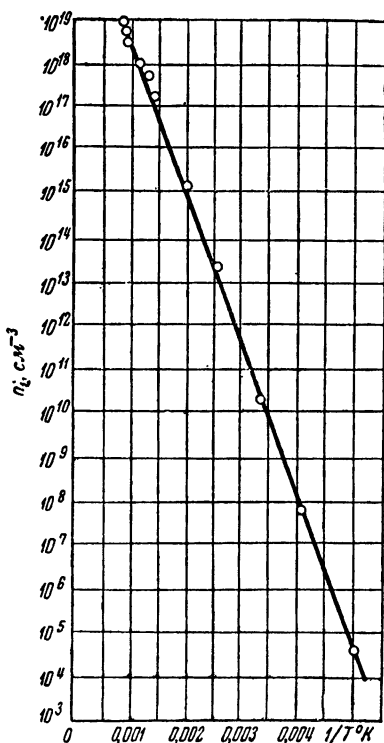


Рис. 1-1. Концентрация носителей заряда в интервале собственной проводимости кремния.

Таблица 1-2

Примесь	Тип примесного уровня	Энергия ионизации, эв	Примечание
Литий	Донорный	0,033	От дна зоны проводимости
Фосфор	"	0,044	То же
Мышьяк	"	0,049	" "
Сурьма	"	0,039	" "
Висмут	"	0,067	" "
Марганец	"	0,53	" "
Железо I	"	0,40	От края валентной зоны
Железо II	"	0,55	От дна зоны проводимости
Медь I	"	0,24	От края валентной зоны
Медь II	Акцепторный	0,49	То же
Золото I	Донорный	0,35	" "
Золото II	Акцепторный	0,54	От дна зоны проводимости
Цинк I	"	0,31	От края валентной зоны
Цинк II	"	0,55	От дна зоны проводимости
Бор	"	0,045	От края валентной зоны
Алюминий	"	0,057	То же
Галлий	"	0,065	" "
Индий	"	0,16	" "
Таллий	"	0,26	" "
Цинк+бор I*	"	0,092	" "
Цинк+бор II*	"	0,126	" "
Цинк+алюминий*	"	0,078	" "
Цинк+галлий*	"	0,083	" "

\* Сложные (комплексные) уровни.

имеются только ионизированные доноры, а в  $p$ -области — только ионизированные акцепторы.

Если степень легирования настолько велика, что уровень Ферми находится на расстоянии порядка  $kT$  от границ запрещенной зоны, а также внутри зоны проводимости или валентной зоны, то полупроводник можно считать вырожденным, концентрация основных носителей в нем почти не зависит от температуры и проводимость становится сравнимой с проводимостью металлов.

В случае полного вырождения концентрация электронов или дырок (в зависимости от типа проводимости вырожденного полупроводника) определяется выражениями:

$$n_{ев} = \frac{4N_c}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{F - E_c}{kT} \right)^{3/2}; \quad (1-11)$$

$$p_{ев} = \frac{4N_v}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{E_v - F}{kT} \right)^{3/2}. \quad (1-12)$$

В промежуточных случаях, т. е. при разной степени вырождения, значения концентрации основных носителей лежат между величинами, определяемыми выражениями (1-6), (1-7) или (1-11), (1-12) [Л. 1-1].

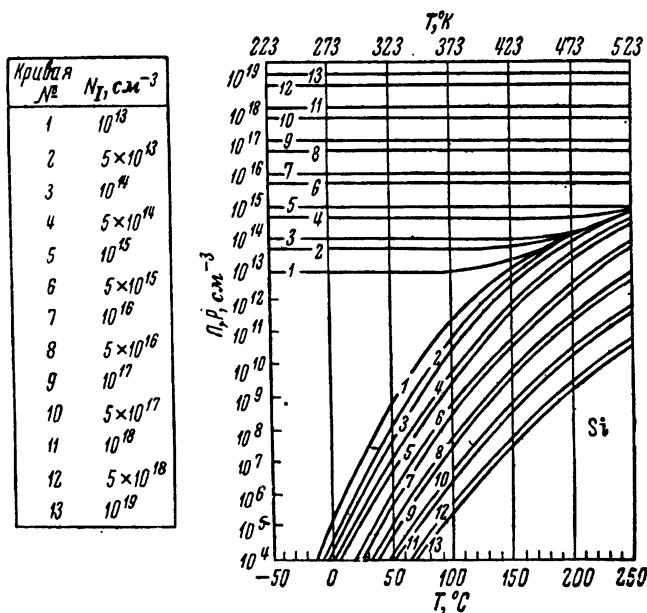


Рис. 1-2. Температурная зависимость концентрации основных и неосновных носителей заряда.

Если уровень Ферми совпадает с нижним краем зоны проводимости или верхним краем валентной зоны, то концентрацию основных носителей, выше которой наступает существенное вырождение для данной темпе-



ратуры, можно с хорошим приближением рассчитать по формулам

$$n_{ев} \approx \frac{8\pi}{3} \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (1-13)$$

и

$$p_{ев} \approx \frac{8\pi}{3} \frac{(2m_p^* kT)^{3/2}}{h^3}. \quad (1-14)$$

**Подвижность.** Подвижность характеризует дрейфовую скорость ( $V$ ) электрона или дырки в электрическом поле:

$$V = \mu E. \quad (1-15)$$

В соответствии с электронной теорией проводимости подвижность прямо пропорциональна длине свободного пробега электрона и зависит от механизма рассеяния электронов и дырок в решетке кристалла. Рассеяние может происходить на тепловых колебаниях решетки, ионизированных примесных центрах, нейтральных примесных центрах, а также на подвижных носителях заряда и на дефектах структуры (дислокациях). В атомных полупроводниках рассеяние в интересующей нас области температур в основном происходит на тепловых колебаниях решетки и ионизированных примесях.

Согласно элементарной теории рассеяния, на тепловых колебаниях решетки [Л. 1-3] величина подвижности пропорциональна  $T^{-3/2}$ . Более строгая теория [Л. 1-9] удовлетворительно объясняет более резкую экспериментальную зависимость подвижности от температуры [Л. 1-34]:  $\mu_{Ln} = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^9 \cdot T^{-2,5 \pm 0,1} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для электронов и  $\mu_{Lp} = (2,3 \pm 0,1) \times 10^9 \cdot T^{-2,7 \pm 0,1} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для дырок в невырожденном кремнии.

Указанные зависимости справедливы в диапазоне температур 150—400° К. В случае вырождения выражения для подвижности приобретают вид [Л. 1-35]:

$$\mu_{Ln}^B = \mu_{Ln} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{\ln \left( 1 + e^{\frac{F-E_c}{kT}} \right)}{\left( \frac{F-E_c}{kT} \right)^{3/2}}; \quad (1-16)$$

$$\mu_{Lp}^B = \mu_{Lp} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{\ln \left( 1 + e^{\frac{E_v - F}{kT}} \right)}{\left( \frac{E_v - F}{kT} \right)^{3/2}}. \quad (1-17)$$

При рассеянии на ионизированных атомах примесей подвижность увеличивается с ростом температуры, так как рассеяние на атомах носит кулоновский характер и, следовательно, уменьшается с увеличением относительной скорости взаимодействующих частиц. Теоретическая зависимость подвижности в этом случае имеет вид [Л. 1-36];

$$(\mu_{np})_I = \frac{8\sqrt{2}\epsilon^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} N_I q^3 (m_{np}^*)^{1/2} \ln \left[ 1 + \left( \frac{3\epsilon kT}{q^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right]}. \quad (1-18)$$

При выводе этой формулы не было учтено экранирование заряженных центров носителями заряда. Такое экранирование может играть значительную роль для образцов с высокой проводимостью. Более точная формула, учитывающая этот эффект, приведена в книге Буша и Винклера [Л. 1-14].

Механизм рассеяния на нейтральных примесях влияет на подвижность лишь при температурах ниже области истощения, когда не все примеси ионизированы. Рассеяние на дислокациях в кристаллах кремния, свободных от внутренних натяжений, то всей вероятности, в практически интересных случаях пренебрежимо мало. Что касается рассеяния на подвижных носителях заряда, то оно может стать значительным при высоких температурах в области собственной проводимости. Аналитические зависимости подвижности от температуры в случае указанных механизмов рассеяния приведены в литературе [Л. 1-14].

В зависимости от температуры и концентрации примесей соотношение между различными механизмами рассеяния меняется сложным образом, что затрудняет объяснение в общем виде зависимости подвижности  $\mu$  от температуры и концентрации.

Если учитывать лишь рассеяние на тепловых колебаниях решетки и на ионизированных примесях, то

подвижность  $\mu$  можно приблизительно определить из равенства

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_L}, \quad (1-19)$$

а температурную зависимость подвижности записать в виде

$$\frac{1}{\mu} = aT^{-3/2} + bT^{3/2}, \quad (1-20)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные.

При низких температурах преобладает рассеяние на ионизированных атомах примеси (первый член правой части равенства), при более высоких — рассеяние на тепловых колебаниях решетки (второй член). Таким образом, с увеличением температуры подвижность вначале увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается. Положение максимума зависит от концентрации примесей в кремнии и с увеличением содержания примесей сдвигается в область более высоких температур.

Имеются три основных метода экспериментального определения подвижности:

а) Вычисление подвижности по измерению скорости дрейфа инъецированных неосновных носителей в электрическом поле (дрейфовая подвижность —  $\mu_d$ ).

б) Измерение проводимости в сочетании с непосредственным измерением концентрации основных носителей (например, с применением радиоактивных изотопов) и вычисление подвижности  $\mu_c$  из приводимого ниже выражения (1-23).

в) Измерение проводимости и постоянной Холла и вычисление холловской подвижности  $\mu_H$  согласно соотношению

$$\mu_H = \frac{cR\sigma}{A}, \quad (1-21)$$

где величина  $A$  изменяется в зависимости от механизма рассеяния и степени вырождения от 1 до 2 [Л. 1-3].

Теоретически показано, что можно считать  $\mu_d = \mu_c$  [Л. 1-9].

Зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда от температуры при различных уровнях легирования кремния приведена на рис. 1-3 и рис. 1-4.

Большинство измерений холловской подвижности дают для электронов величину несколько большую, а для дырок — несколько меньшую чем дрейфовая

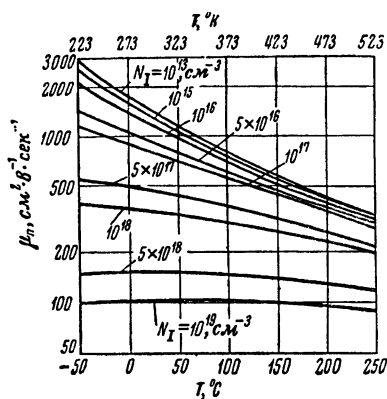


Рис. 1-3. Температурная зависимость дрейфовой подвижности электронов.

при рассеянии на тепловых колебаниях решетки убывает с увеличением напряженности поля, так как при этом растет скорость движения электрона при постоянной длине свободного пробега. Теоретически в данном случае можно обосновать изменение подвижности с полем по закону

$$\mu \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (1-22)$$

Величина подвижности при рассеянии на примесных центрах растет с увеличением поля, так как в этом случае длина свободного пробега электрона растет с ростом напряженности поля значительно быстрее, чем скорость его движения. Величина напряженности поля, начиная с ко-

подвижность, однако достаточно близкую к ней (см. ниже табл. 1-3). Холловские измерения используются чаще других, так как холловская подвижность слабо зависит от механизма рассеяния носителей, степени вырождения и анизотропии кристалла.

При достаточно большой напряженности электрического поля подвижность изменяется с изменением поля.

Величина подвижности

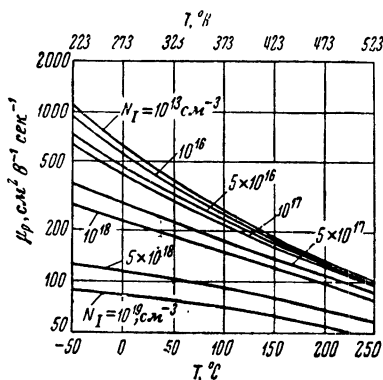


Рис. 1-4. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок.

Таблица 1-3

Параметр	Величина	Примечание
Ширина запрещенной зоны при 0° К	1,153 эв	[Л. 1-37]
Ширина запрещенной зоны при 300° К	1,106 эв	[Л. 1-37]
Концентрация собственных носителей каждого знака при 300° К	$1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$	[Л. 1-9]
Удельное сопротивление идеально чистого материала при 300° К	230 000 ом·см	[Л. 1-9]
Эффективная масса электронов	1,1 $m_0$	[Л. 1-9]
Эффективная масса дырок	0,59 $m_0$	[Л. 1-29]
Дрейфовая подвижность электронов при 300° К*	$(1350 \pm 100) \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	[Л. 1-34]
Дрейфовая подвижность дырок при 300° К*	$(480 \pm 15) \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	[Л. 1-34]
Холловская подвижность электронов при 300° К*	$1\,900 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	[Л. 1-38]
Холловская подвижность дырок при 300° К*	$425 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	[Л. 1-38]
Коэффициент диффузии электронов при 300° К**	$35 \text{ см}^2/\text{сек}$	
Коэффициент диффузии дырок при 300° К**	$12 \text{ см}^2/\text{сек}$	

\* Во всех случаях измерялась чисто решеточная подвижность, так как кремний имел достаточно высокое удельное сопротивление, а подвижность почти не изменялась с увеличением сопротивления.

\*\* Для кремния с высоким удельным сопротивлением.

торой проявляется зависимость подвижности от величины электрического поля для кремния *n*-типа, составляет 2 500 в/см, а для кремния *p*-типа — 7 500 в/см [Л. 1-3].

**Электропроводность.** Основное уравнение, связывающее электропроводность кремния с концентрацией электронов и дырок и их подвижностями, имеет вид:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n_e q \mu_n + p_e q \mu_p. \quad (1-23)$$

Измерение проводимости — наиболее простой метод оценки электрических свойств кремния. В комбинации с одним из методов определения концентрации

уравнение (1-23) позволяет определить основные электрические параметры кремния. Подстановка в (1-23) величины собственной концентрации (1-9) и (1-10) и подвижности  $\mu_L$  дает собственное удельное сопротивление, которое при 300° К составляет  $2,3 \cdot 10^5 \text{ ом} \cdot \text{см}$  [Л. 1-9]. Из экспериментального определения удельно-

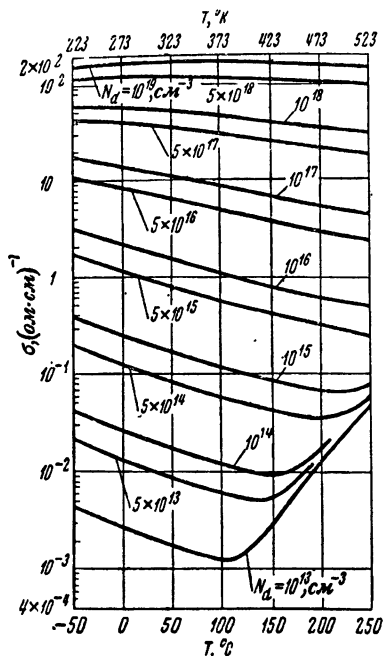


Рис. 1-5. Температурная зависимость проводимости электронного кремния.

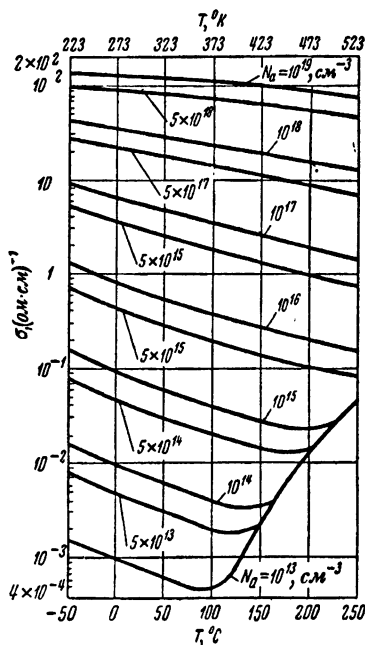


Рис. 1-6. Температурная зависимость проводимости дырочного кремния.

го сопротивления и уравнения (1-23) определяют концентрацию основных носителей, являющуюся одним из важных параметров при расчете вольт-амперной характеристики электронно-дырочного перехода.

На рис. 1-5 и 1-6 приведена зависимость величины проводимости кремния  $n$ -типа и  $p$ -типа от температуры при различных уровнях легирования. Значения проводимости вычислены из уравнения (1-23), величины концентрации и подвижностей взяты из графиков рис. 1-2, 1-3, 1-4.

Численные значения некоторых величин, характеризующих электрические свойства кремния, приведены в табл. 1-3.

**Неравновесная проводимость и время жизни неравновесных носителей заряда. Диффузия электронов и дырок.** Рассмотренные выше соотношения относились к случаю теплового равновесия, т. е. к случаю, когда в результате взаимодействия атомов кристаллической решетки и электронов их температуры одинаковы. Воздействие различных видов энергии (электрической, магнитной, световой, радиоактивного излучения) на полупроводник приводит к генерации электронов и дырок, т. е. к отклонению их концентрации от равновесных значений.

Энергия неравновесных носителей заряда в момент их появления может существенно превышать тепловую энергию равновесных носителей, однако, как показывает расчет, время существования неравновесных носителей в десятки тысяч раз превышает время между соударениями электрона с узлами решетки, во время которых электрон отдает излишнюю энергию решетке. Это позволяет применять к неравновесным носителям ту же статистику, что и к равновесным носителям, учитывая их наличие путем сдвига уровня Ферми. Подобно приведенным выражениям (1-1) и (1-2), в этом случае можно записать:

$$n = n_e + \Delta n = N_c e^{-\frac{E_c - F_n}{kT}}; \quad (1-24)$$

$$p = p_e + \Delta p = N_v e^{-\frac{F_p - E_v}{kT}}. \quad (1-25)$$

Здесь  $F_n$  и  $F_p$  — уровни Ферми для электронов и дырок в условиях, отличных от равновесия, или так называемые квазиуровни Ферми. По аналогии с (1-6) и (1-7) можно также записать:

$$n = n_i e^{\frac{E_i - F_n}{kT}} = n_i e^{q \left( \frac{\psi - \varphi_n}{kT} \right)}; \quad (1-26)$$

$$p = n_i e^{\frac{F_p - E_i}{kT}} = n_i e^{q \left( \frac{\varphi_p - \psi}{kT} \right)}. \quad (1-27)$$

Проводимость в неравновесных условиях может быть записана в виде

$$\sigma + \Delta\sigma = q(\mu_n n_e + \mu_p p_e + \mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p). \quad (1-28)$$

Наряду с генерацией неравновесных носителей в полупроводнике происходит их рекомбинация. В случае равенства скоростей генерации и рекомбинации электронов и дырок  $\Delta n$ ,  $\Delta p$  и соответственно  $\Delta\sigma$  не зависят от времени, прошедшего с момента возникновения неравновесных условий. При этом время жизни неравновесных носителей можно представить в виде

$$\tau = \frac{1}{N_t \gamma}. \quad (1-29)$$

где  $N_t$  — концентрация центров рекомбинации,  $\gamma$  — коэффициент рекомбинации, равный произведению скорости носителей на величину эффективного сечения их захвата, усредненному по всем состояниям в зоне. В общем случае время жизни носителей является переменной величиной, зависящей от многих параметров. Если в полупроводнике имеется несколько ( $k$ ) центров рекомбинации, каждому из которых соответствует свое время жизни —  $\tau_k$ , то результирующее время жизни носителей можно представить в виде

$$\frac{1}{\tau} = \sum_k \frac{1}{\tau_k}. \quad (1-30)$$

Изучение статистики рекомбинации электронов и дырок, введенных в полупроводник, позволяет найти величину времени жизни в полупроводнике с различной концентрацией носителей тока (см., например, [Л. 1-4, 1-39]). Наблюдаемые экспериментально значения величин времени жизни в кремнии (десятки и сотни *мксек*) удается удовлетворительно объяснить только вводя предположение о наличии в полупроводнике энергетических уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны, так называемых центров рекомбинации.

Центрами рекомбинации могут являться различные дефекты структуры, например дислокации и атомы различных примесей в кристаллической решетке.



В наиболее простом случае предполагается, что в кремнии имеется только один вид дефектов структуры, о физической природе которых не делается никаких предположений. Эти дефекты создают дополнительные локальные энергетические уровни только одного типа. Вероятность рекомбинации и генерации электронов и дырок на этих дефектах структуры значительно больше, чем при обычном переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. Предположение о наличии таких дефектов структуры позволяет дать выражение для времени жизни, расчетное значение которого в ряде случаев совпадает с экспериментальным. На практике в кремнии обычно содержатся рекомбинационные центры не одного типа, а нескольких. Действительно, наличие любой из примесей, создающих в кремнии глубокие уровни (см. табл. 1-2), приводит к появлению определенного типа рекомбинационных центров.

Экспериментально доказано, что наличие в кремнии таких примесей, как золото, медь, железо и марганец, значительно снижает значение величины времени жизни [Л. 1-10]. На практике диффузию золота в кремний используют для сильного уменьшения времени жизни при изготовлении импульсных сверхбыстродействующих диодов.

В отсутствие электрического поля распространение дырок в  $n$ -кремнии и электронов в  $p$ -кремнии подчиняется закону диффузии. Уравнения диффузионных токов для однородного случая:

$$J_p = -qD_p \frac{dp}{dx}; \quad (1-31)$$

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx}, \quad (1-32)$$

где  $D_p$  и  $D_n$  соответственно коэффициенты диффузии дырок и электронов. Уравнение Эйнштейна связывает подвижность носителей и коэффициент их диффузии:

$$\mu_{n,p} = \frac{q}{kT} D_{n,p}. \quad (1-33)$$

Значения  $D_n$  и  $D_p$  при 300° К для кремния с достаточно высоким удельным сопротивлением, вычисленные на основании указанных выше значений подвижностей, приведены в табл. 1-3.

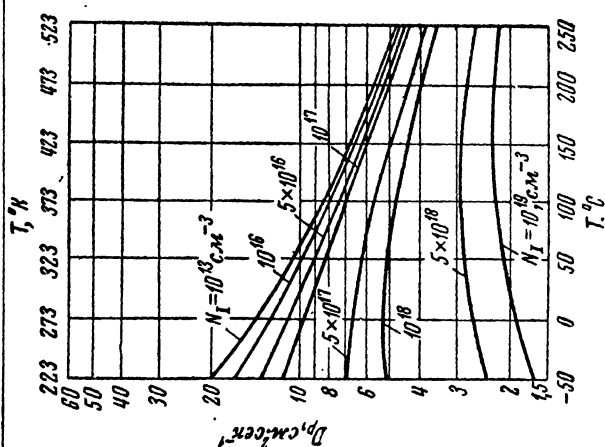


Рис. 1-7. Температурная зависимость коэффициента диффузии дырок.

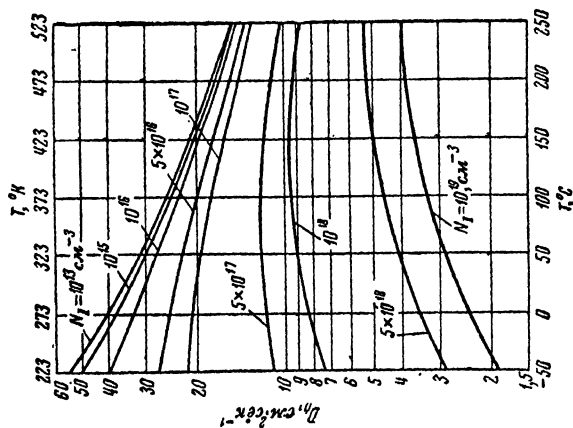


Рис. 1-8. Температурная зависимость коэффициента диффузии электронов.

На рис. 1-7 и 1-8 приведены температурные зависимости  $D_n$  и  $D_p$ , вычисленные на основании температурной зависимости дрейфовой подвижности (рис. 1-3 и 1-4).

Величины времени жизни и коэффициенты диффузии определяют величину диффузионной длины для электронов и дырок:

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (1-34)$$

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (1-35)$$

#### 1-4. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ

Приведенное выше краткое рассмотрение свойств кремния в общем не предполагало ни его идеальной чистоты, ни совершенства его кристаллической структуры. Более того, отмечалось, что основные используемые на практике свойства кремния объясняются именно наличием примесей и других дефектов структуры (донорных и акцепторных уровней, генерационно-рекомбинационных центров).

Остановимся более подробно на физической природе дефектов структуры в решетке кремния. Атомы примеси могут заменять атомы кремния в узлах решетки (примесь замещения) и могут располагаться в междоузлиях (примесь внедрения). Оба эти вида дефектов структуры относятся к так называемым точечным дефектам. Кроме того, к точечным дефектам относится наличие вакансий — незаполненных узлов в решетке.

Один из механизмов возникновения вакансий и влияния их на свойства кристалла рассмотрен Френкелем [Л. 1-40] и предполагает появление одновременно с вакансией атома в междоузлии. Такой переброс атома из узла в междоузлие возможен, например, за счет тепловой энергии или в результате бомбардировки кристалла частицами с достаточно высокой энергией. Вакансии такого типа называют «дефектами по Френкелю». Другая возможность возникновения вакансий — миграция атомов из поверхностного слоя наружу. При таком механизме атомы в междоузлиях не появляются. Вакансии такого типа называют «дефектами по Шотки».

Образование вакансий в полупроводнике ковалентного типа, каким является кремний, ведет к появлению ненасыщенных связей у окружающих пустой узел атомов, вследствие чего вакансии могут обладать акцепторными свойствами [Л. 1-10]. Примесные атомы в междоузлиях могут обладать как донорными, так и акцепторными свойствами.

Дефекты различного вида могут взаимодействовать между собой. Укажем некоторые типы такого взаимодействия [Л. 1-10]:

а) Взаимодействие вакансии с атомом в междоузлии может привести как к исчезновению дефекта, так и к перемещению примесного атома в узел решетки.

б) Два различных примесных атома, находящихся в узлах решетки, могут взаимодействовать, образуя пару, которая иногда служит центром осаждения новой фазы в кристалле.

в) Примесные атомы, расположенные в узлах решетки, могут реагировать с примесными атомами, расположенными в междоузлиях, также образуя пары, которые иногда являются центрами осаждения новой фазы. Примером такого типа реакции является взаимодействие атомов Li с B и Li с Ga в кремнии.

г) Возможны случаи взаимодействия примесного атома в узле решетки и вакансии с образованием комплекса, который обладает большой скоростью диффузии и, по-видимому, играет большую роль в химических реакциях, происходящих в твердом теле.

Помимо рассмотренных выше точечных дефектов структуры в кристалле, возможно наличие линейных дефектов, т. е. дефектов, расположенных вдоль некоторой линии (которая в общем случае может не быть прямой и не лежать в одной плоскости, хотя чаще всего она располагается в одной из кристаллографических плоскостей кристалла).

Примером линейных дефектов в кристалле могут служить дислокации, т. е. области особым образом сдвинутых друг относительно друга кристаллографических плоскостей. Различают два типа дислокаций — краевые и винтовые.

Краевую дислокацию можно представить себе как результат относительного сдвига атомных слоев в плоскости скольжения. Из рис. 1-9 видно, что вблизи кра-

ево́й дислокации искажение структуры кристалла наибольшее. Для краевой дислокации характерно, что направление сдвига перпендикулярно той линейной области, в которой расположена дислокация. Если граница между смещенной и несмещенной частями кристалла параллельна направлению скольжения, то дислокация называется винтовой. Винтовая дислокация изображена на рис. 1-10.

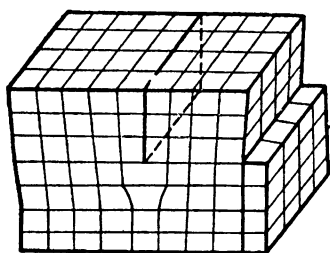


Рис. 1-9. Краевая дислокация в кристалле.

Чаще всего дислокации возникают в процессе роста кристалла [Л. 1-41]. Причиной их возникновения может быть наличие дислокаций в затравке, на которой выращен монокристалл, или нарушения теплового режима выращивания кристалла (термические удары). Очень часто дислокации развиваются в течение всего процесса роста кристалла и, располагаясь па-

раллельно оси вытягивания, пронизывают весь монокристалл. Источником дислокаций могут быть также различные механические и термические напряжения, возникающие в процессе дальнейшей обработки при изготовлении полупроводникового прибора.

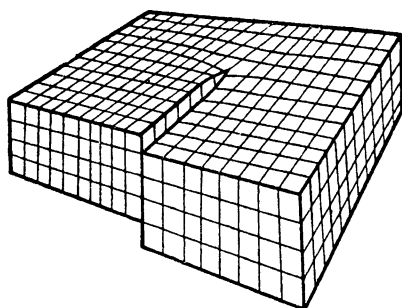


Рис. 1-10. Винтовая дислокация в кристалле.

Обычная плотность дислокаций на кремнии составляет приблизительно  $10^3$ — $10^5$   $1/\text{см}^2$ . Однако, исполь-

зую при выращивании монокристалла затравки, не содержащие дислокаций, удалось получить свободные от дислокаций слитки кремния [Л. 1-42].

Существует два основных метода наблюдения дислокаций. Один из них основан на том, что при обработке полупроводника в травителе специального состава на его поверхности в местах выхода дислокаций образуются ямки травления [Л. 1-23]. Другой метод [Л. 1-43] основан на наблюдении в инфракрасных лучах осажденных на дислокациях различных металлов (в частности, меди).

Дислокации могут перемещаться по кристаллу, причем их подвижность растет с температурой (кроме того, они могут взаимодействовать друг с другом). При отжиге число дислокаций, как правило, уменьшается.

Инородные атомы и вакансии, находящиеся в междоузлиях, могут диффундировать к дислокациям. При этом атомы, размер которых превышает размеры атомов основной решетки, скапливаются в растянутой области вокруг дислокаций, а атомы меньшего размера — в сжатой области.

Концентрация скопившихся в районе дислокации примесных атомов иногда бывает настолько велика, что вдоль дислокации происходит осаждение новой фазы (например, меди или никеля в кремнии) [Л. 1-43, 1-44].

Дислокации существенно влияют на механические свойства кристалла. В частности, пластическая деформация большинства кристаллов происходит при напряжениях, приблизительно в 1 000 раз меньших чем это дает расчет, предполагающий идеальность решетки. Одной из основных причин такой малой прочности кристаллов при сдвиге являются наличие в них дислокаций. Кремний, который является весьма хрупким материалом, при нагреве до  $450^{\circ}$ — $650^{\circ}$ С легко подвергается пластической деформации [Л. 1-45]. В настоящее время пластическая деформация материалов ассоциируется с возникновением и перемещением дислокаций. Нагрев, необходимый для начала пластической деформации, связан, по-видимому, с тем, что он облегчает «вырывание» дислокации из «облака» обыч-

но окружающих ее инородных атомов, после чего она приобретает большую подвижность в кристалле.

Влияние дислокаций на электрические свойства кристалла проявляется в уменьшении подвижности носителей тока и в создании акцепторных уровней [Л. 1-46], которые могут являться также центрами рекомбинации [Л. 1-10]. Однако изучение влияния дислокаций на электрические свойства полупроводников в настоящее время только начинается.

Имеются также сообщения о том, что многие особенности получения сплавных и диффузионных *p-n*-переходов на кремнии и германии можно связать с наличием дислокаций. Некоторые данные по этому вопросу приводятся ниже.

### 1-5. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В процессе изготовления электронно-дырочного перехода кремний подвергается нагреванию до высокой температуры (при некоторых способах изготовления до  $1250^{\circ}\text{C}$ ). В то же время в ряде случаев было замечено существенное изменение его электрических свойств уже после нагрева до  $450^{\circ}\text{C}$ . Вопросу изменения электрических свойств кремния в результате термообработки посвящено значительное количество работ. Однако сделаны лишь первые шаги в решении этой сложной проблемы.

Изменение электрических свойств кремния в процессе термообработки обусловлено наличием примесей и дефектов в кристаллической решетке и зависит от многих причин. При термической обработке меняются концентрации вакансий и атомов в междоузлиях, а также количество растворенной в кремнии примеси, например меди, лития, золота [Л. 1-47]. Происходит изменение концентрации примесей и дефектов структуры, находящихся в областях дислокаций. Отмечается также важная роль кислорода в рассматриваемом процессе [Л. 1-48].

Перечислим основные экспериментальные данные по влиянию термообработки на электрические свойства кремния. Нагрев кремния уже до температур порядка  $350\text{—}500^{\circ}\text{C}$  в некоторых случаях приводит к изменению его удельного сопротивления, причем в отли-

чие от германия в кремнии создаются донорные уровни, концентрации которых могут достигнуть  $5 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3$ . Эти уровни могут быть удалены нагреванием при температуре выше  $500^\circ\text{C}$  или кратковременным нагревом (в течение нескольких минут) при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$ . Длительная высокотемпературная выдержка (около 20 ч при  $1100^\circ\text{C}$ ) «стабилизирует» эти уровни в том смысле, что последующая термообработка при  $450^\circ\text{C}$  уже не вызывает резкого изменения удельного сопротивления. Эта стабилизация может быть нарушена нагревом в течение некоторого времени при  $1300\text{—}1400^\circ\text{C}$  с последующим быстрым охлаждением. Было обнаружено также, что изменения удельного сопротивления зависят от параметров роста кристалла: сильнее всего они проявляются в монокристаллах кремния, выращенных при вращении затравки из расплава, находившегося в кварцевом тигле; кристаллы кремния, полученные без вращения затравки, изменяют удельное сопротивление при термообработке в меньшей степени. Наконец, кристаллы, полученные методом зонной бестигельной плавки, почти совсем не обнаруживают подобных изменений [Л. 1-49].

Появление донорных уровней в процессе термообработки в настоящее время связывают с наличием в решетке кремния кислорода. Анализ интенсивности поглощения кремнием инфракрасных лучей в области длин волн порядка  $9 \text{ мк}$  показал [Л. 1-48], что чем больше растворено в кремнии кислорода, тем интенсивнее влияет на него термическая обработка. Измеренная концентрация содержащегося в кремнии кислорода оказалась равной приблизительно  $10^{18} \text{ 1/см}^3$  для монокристаллов, выращенных из кварцевого тигля, и по крайней мере в 100 раз меньше в слитках, полученных зонной бестигельной плавкой.

Был предложен следующий механизм, объясняющий влияние кислорода [Л. 1-48]. Источником кислорода в кремнии являются стенки кварцевого тигля: при выращивании кристалла кварц восстанавливается расплавом кремния. Атомы растворяющегося в кремнии кислорода в процессе выращивания кристалла располагаются в междоузлиях кристаллической решетки и образуют две связи с соседними ато-



мами кремния. Связанный таким образом кислород не оказывает никакого влияния на концентрацию свободных электронов и дырок. Если монокристалл подвергается термообработке при  $450^{\circ}\text{C}$ , то атомы кислорода, перемещаясь вследствие диффузии, образуют комплексы  $\text{SiO}_4$ , которые являются однократно или многократно заряженными донорами. Указанный механизм объясняет тот экспериментально наблюдаемый факт [Л. 1-50], что скорость образования донорных состояний в процессе термообработки при  $450^{\circ}\text{C}$  пропорциональна четвертой степени концентрации кислорода, содержащегося в кремнии. Длительная термообработка при температурах порядка  $1\,000^{\circ}\text{C}$ , которая «стабилизирует» донорные состояния, как полагают, связана с осаждением в кремнии новой фазы в виде  $(\text{SiO}_2)_x$ . При этом количество оставшегося растворенного кислорода уменьшается, что влечет за собой малую скорость образования донорных состояний в процессе последующего нагревания при  $450^{\circ}\text{C}$ . Осаждение кислорода в виде  $(\text{SiO}_2)_x$  связывают с наличием дислокаций [Л. 1-51]. Длительная выдержка при температурах более  $500^{\circ}\text{C}$ , а также кратковременный нагрев при очень высоких температурах приводят к разрушению комплексов и переходу всего имеющегося в кремнии кислорода в междоузлия.

Кислород, образующийся при восстановлении кварца расплавом кремния, частично поступает в раствор, частично удаляется с поверхности расплава в виде легколетучего  $\text{SiO}$  [Л. 1-52]. В связи с этим в кристаллах кремния, выращенных при вращении затравки, содержится больше кислорода (вследствие конвективного перемешивания расплава), и такой кремний более чувствителен к термообработке.

Изложенный выше механизм влияния кислорода является, по-видимому, наиболее убедительным, хотя против него имеются некоторые возражения: скорость диффузии кислорода в кремнии при температуре порядка  $500^{\circ}\text{C}$ , полученная экстраполяцией опытных данных по диффузии кислорода при более высоких температурах, кажется недостаточной для объяснения наблюдаемой большой скорости образования комплексов  $\text{SiO}_4$ . Разница в содержании кислорода для кремния, выращенного при вращении затравки и без

ее вращения, слишком мала, чтобы удовлетворительно объяснить различное влияние термообработки.

Ко всему сказанному необходимо добавить, что содержащийся в кремнии кислород может вступать в различные реакции с другими примесями [Л. 1-10], имеющимися в кремнии, что на самом деле существенно усложняет картину явлений, происходящих в процессе термообработки. В литературе имеются указания на взаимодействие кислорода с алюминием (с образованием донорных состояний) [Л. 1-53]. Было также проведено исследование кинетики взаимодействия кислорода с литием в решетке кремния [Л. 1-55].

Наличие кислорода влияет и на другие электрические свойства кремния. Опыты показали, что концентрация ловушек [Л. 1-54] в кремнии коррелирует с содержанием кислорода:  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  для слитков, выращенных из кварцевого тигля при вращении затравки,  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  для слитков, которые выращивались в аналогичных условиях без вращения затравки, и очень мала в монокристаллах, изготовленных методом бесчашечной зонной плавки. Изменение плотности ловушек приблизительно пропорционально изменению концентрации кислорода, содержащегося в слитках кремния, полученных вышеуказанными методами.

Однако не следует думать, что только наличие кислорода является причиной изменения электрических свойств кремния при термообработке. Как мы уже указывали выше, другие примеси и дефекты структуры могут быть причиной явлений, возникающих при термической обработке кремния.

Естественно, предположить, что характер изменения электрических параметров при этом будет отличаться от рассмотренного выше. Действительно, многие экспериментальные факты подтверждают это. Например, в [Л. 1-56] было зафиксировано изменение удельного сопротивления только при температуре выше  $1100^\circ \text{C}$ , причем отмечено, что такие изменения происходят не всегда.

Возможной дополнительной причиной влияния термообработки на электрические свойства кремния является диффузия атомов золота, концентрация которых на поверхности любых слитков кремния по данным [Л. 1-56] составляет более  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что может

при диффузии золота дать объемную концентрацию порядка  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Обычными способами (травление, промывка) не удается очистить поверхность от золота. По всей вероятности, и другие элементы, например медь, железо, марганец и т. д., могут влиять на электрические свойства при термообработке, однако поведение этих элементов в кремнии еще недостаточно изучено.

Очень сильно в результате термической обработки кремния изменяется величина времени жизни. Почти во всех работах по термообработке кремния отмечено, что время жизни после нагревания до температуры выше  $800^\circ \text{C}$  резко падает. В связи с этим в настоящее время ведутся работы с целью выявить способы устранения этого явления.

Кроме общих рекомендаций о необходимости получения кремния в особо чистых условиях, предложено несколько способов восстановления свойств кремния, изменившихся под влиянием термообработки.

Рядом авторов рекомендуется медленное охлаждение после термообработки [Л. 1-57, 1-58]. Рекомендуемая скорость охлаждения менее  $10^\circ \text{C/мин}$  [Л. 1-58]. Предложена также специальная термическая обработка в вакууме для стабилизации времени жизни [Л. 1-56]. Заслуживает внимания замечание о том, что время жизни меньше изменялось при нагревании тонких пластинок [Л. 1-58]. Наиболее подробные сведения имеются о геттерном действии слоев никеля, меди, серебра или висмута, нанесенных на поверхность кремния [Л. 1-56, 1-58]. Поверхностные слои этих элементов экстрагируют примесные атомы (в частности, атомы золота) из объема кремния, благодаря чему существенно улучшается время жизни, а в некоторых случаях и характеристики переходов. Имеются сообщения об успешном применении этого метода в производстве мощных диодов [Л. 1-44].

Один из возможных способов осуществления подобного процесса состоит в том, что на поверхность кремния наносят слой раствора 2 г  $\text{NiCO}_3$  и 5 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  в  $100 \text{ см}^3$  3-метоксиэтанола. Посредством термообработки при  $1250^\circ \text{C}$  в течение 16 ч одновременно осуществляется диффузия фосфора и в значительной степени сохраняется время жизни в кремнии.

## МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРЕМНИИ. ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА И СПЛАВЛЕНИЕ

### 2-1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При создании в кремнии электронно-дырочных переходов возникает ряд проблем.

Прежде всего—это проблема получения заданных электрических свойств перехода. Эти свойства зависят от того конкретного типа полупроводникового прибора, с разработкой которого мы имеем дело. Так, для выпрямительных диодов желательно, чтобы сопротивление в прямом направлении и значение обратного тока были минимальны, а пробивное напряжение имело возможно большую величину. Последние два требования в равной степени относятся к коллекторному переходу транзисторов. Что касается эмиттерного перехода в транзисторах, то для него важно наличие свойств, обеспечивающих большой коэффициент инжекции, высокое значение которого должно сохраняться при возможно больших значениях тока.

Другая серьезная проблема — получение заданной геометрии перехода. Так, в случае диодов большой мощности желательно получить плоский переход, расположенный параллельно поверхности кристалла на возможно меньшем расстоянии от низкоомной части кристалла, граничащей с невыпрямляющим контактом. В случае маломощных транзисторов важно, чтобы коллекторный и эмиттерный переходы были параллельны друг другу и расположены на очень малом расстоянии друг от друга. В случае мощных транзисторов переходы часто имеют весьма сложные очертания с сильно развитым периметром. При этом очень важно бывает точно соблюдать заданное взаимное расположение коллекторного и эмиттерного переходов и базового контакта.

При создании электронно-дырочных переходов в кремнии необходимо добиваться удовлетворительной механической прочности приборов. Полупроводниковые структуры должны надежно выдерживать

воздействие механических перегрузок, часто довольно значительных. Удовлетворительная механическая прочность должна сохраняться во всем диапазоне рабочих температур приборов, а также в условиях резкого изменения окружающей температуры.

При создании электронно-дырочных переходов в кремнии надо всегда иметь в виду то обстоятельство, что полученные электрические свойства переходов, а также достигнутая механическая прочность приборов должны сохраняться во времени. Выполнение этого требования связано, как правило, с завершающими этапами создания прибора, однако, ряд моментов, связанных с самим процессом получения переходов, может впоследствии привести к недостаточной стабильности приборов.

При разработке приборов на кремнии иногда возникают трудности, связанные с созданием прочных выводов к электродам. Эта проблема может иногда привести к отказу от выбранного варианта технологии, очень удачного во всех других отношениях.

Наконец, при создании переходов в мощных диодах и транзисторах возникает проблема получения возможно более низкого теплового сопротивления между электронно-дырочным переходом и теплоотводящей поверхностью корпуса прибора.

Для решения всех этих задач разработано большое число технологических методов. Можно выделить четыре основных метода создания электронно-дырочных переходов на кремнии: выращивание из расплава, сплавление, диффузия и эпитаксиальное осаждение. Практически любой метод получения переходов представляет собой разновидность какого-либо из этих основных методов или сводится к их комбинации.

## 2-2. МЕТОД ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

В процессе выращивания слитка кремния из расплава, как правило, производится легирование расплава определенными элементами (донорами или акцепторами) с тем, чтобы получаемый слиток имел заданную величину электропроводности  $n$ - или  $p$ -типа. Если в процессе выращивания производить через определенные промежутки времени последовательное

легирование расплава различными примесями, то оказывается возможным вырастить кристалл, содержащий один или несколько электронно-дырочных переходов. При этом предполагается, что скорость процессов перемешивания в жидкой фазе достаточно велика по сравнению со скоростью выращивания, так что изменение электропроводности происходит в кристалле очень резко. На практике, однако, этим методом нельзя получить сколь угодно большие градиенты концентрации примеси. Может показаться, что, уменьшая скорость выращивания, мы можем неограниченно увеличивать градиент концентрации легирующей примеси в слитке, однако это не так. Дело в том, что примесь, поступившая с лигатурой в жидкую фазу, будет с довольно значительной скоростью диффундировать в выращиваемый кристалл. В результате этого зависимость градиента легирующей примеси в слитке от скорости выращивания будет иметь максимум.

Теоретически, задавая определенное содержание донорных и акцепторных примесей в последовательных лигатурах, мы можем произвольным образом менять электропроводность кристалла и, например, вырастить кристалл, состоящий из большого числа чередующихся областей *n*- и *p*-типа. Однако в действительности получение однородного распределения примеси в выращиваемом слитке настолько сложно, что методом последовательного легирования обычно удается создать в нем не более одного-двух электронно-дырочных переходов. Иначе говоря, слиток, полученный методом последовательного легирования, может содержать только одну диодную или транзисторную структуру, что делает этот метод весьма неэкономичным с точки зрения расходования кремния.

Менять концентрацию примеси в выращиваемом кристалле мы можем не только путем последовательного легирования расплава, но и путем изменения скорости выращивания. Если процесс выращивания происходит достаточно медленно, то концентрация примеси в твердой фазе связана с концентрацией в жидкости посредством соотношения

$$C_{\text{ТВ}} = K_0 C_{\text{Ж}}, \quad (2-1)$$

где  $K_0$  — так называемый равновесный коэффициент распределения,

Этот коэффициент можно определить из диаграммы состояния кремний — легирующая примесь. Он равен отношению тангенса угла наклона линии солидуса к оси ординат в точке плавления кремния к соответствующему тангенсу для линии ликвидуса. В области малых концентраций легирующей примеси значение этого коэффициента остается практически постоянным для весьма широкого интервала концентраций (пока линии солидуса и ликвидуса можно считать отрезками прямых, выходящими из точки, соответствующей температуре плавления кремния). Значения равновесных коэффициентов распределения различных элементов в кремнии приведены в табл. 2-1 [Л. 2-1].

Таблица 2-1

Элемент	$K_0$	Элемент	$K_0$
Бор . . . . .	0,8	Азот . . . . .	$10^{-7}$
Алюминий . . . . .	0,002	Кислород . . . . .	0,5
Галлий . . . . .	0,008	Сера . . . . .	$10^{-5}$
Индий . . . . .	$4 \cdot 10^{-4}$	Медь . . . . .	$4 \cdot 10^{-4}$
Цинк . . . . .	$1 \cdot 10^{-5}$	Германий . . . . .	0,33
Литий . . . . .	0,01	Олово . . . . .	0,016
Фосфор . . . . .	0,35	Марганец . . . . .	$10^{-5}$
Мышьяк . . . . .	0,3	Железо . . . . .	$8 \cdot 10^{-6}$
Сурьма . . . . .	0,023	Кобальт . . . . .	$8 \cdot 10^{-6}$
Висмут . . . . .	$7 \cdot 10^{-4}$	Тантал . . . . .	$10^{-7}$
Золото . . . . .	$2,5 \cdot 10^{-5}$		

Если скорость выращивания увеличивается, то вблизи границы твердое тело — жидкость создается обогащенный примесью слой, так как в жидкости не успевает произойти выравнивание концентраций. При этом концентрация примеси в твердой фазе будет больше, чем  $C_{\text{ТВ}}$ , определенное из соотношения (2-1), если под  $C_{\text{Ж}}$  понимать концентрацию в жидкой фазе на достаточном удалении от границы расплава. Можно ввести понятие эффективного коэффициента распределения  $K_{\text{эф}}$ , считая, что всегда

$$C_{\text{ТВ}} = K_{\text{эф}} C_{\text{Ж}}, \quad (K_{\text{эф}} \geq K_0), \quad (2-2)$$

причем при скорости выращивания, стремящейся к нулю,  $K_{\text{эф}} \rightarrow K_0$ , а с увеличением скорости роста  $K_{\text{эф}}$  воз-

растает. Используя это явление [Л. 2-2], удалось вырастить кристаллы кремния, содержащие не одну, а несколько (до 5) транзисторных  $n-p-n$  структур. Для этого расплав кремния перед выращиванием кристалла легировался одновременно двумя примесями разного типа, так что при определенной, не слишком малой скорости роста происходило выращивание кристалла  $n$ -типа. Затем выращивание приостанавливалось и производилось обратное оплавление небольшого слоя кристалла. Через некоторое время выращивание начиналось снова. При этом скорость выращивания изменялась от некоторого отрицательного до прежнего положительного значения. Если коэффициент распределения у донора возрастает с увеличением скорости выращивания более резко, чем у акцептора, а концентрации в расплаве подобраны соответствующим образом, то при скорости выращивания, близкой к нулю, может происходить образование кристалла  $p$ -типа, что приведет к появлению на кристалле вблизи от места остановки  $n-p-n$  структуры<sup>1</sup>.

Возможна модификация последнего метода, называемая методом оплавления [Л. 2-3]. При изготовлении переходов этим методом сначала выращивается кристалл, легированный заданным образом донорной и акцепторной примесью. Затем кристалл разрезается на заготовки, каждая из которых с одного конца оплавляется. При этом вблизи границы оплавления при затвердевании происходит местное изменение типа проводимости и образование транзисторной структуры.

Следует заметить, что на кремнии все описанные методы изготовления электронно-дырочных переходов не нашли широкого применения из-за больших технологических трудностей. Кроме того, параметры приборов с переходами, изготовленными путем выращивания из расплава, как правило, уступают параметрам аналогичных приборов, изготовленных другими методами. Исключения составляют случаи, когда в приборе необходимо иметь переход с максимально воз-

---

<sup>1</sup> В описанном процессе обратное оплавление проводилось для получения более резкого градиента распределения примесей вблизи эмиттера.



можным пробивным напряжением. При этом, как оказалось, метод выращивания из расплава позволил получить наилучшие результаты [Л. 2-4].

### 2-3. МЕТОД СПЛАВЛЕНИЯ

**Краткое описание метода.** Для получения электронно-дырочного перехода описываемым методом используются процесс сплавления, т. е. образования однофазного многокомпонентного жидкого раствора при нагреве двух или более твердых фаз, находящихся в контакте друг с другом, и процесс последующей рекристаллизации.

При создании электронно-дырочного перехода методом сплавления на поверхность кремния помещается заготовка из электродного материала<sup>1</sup>, являющегося акцептором или содержащего в качестве добавки акцепторный элемент (если взят кремний *n*-типа). В случае кремния *p*-типа электродный материал является донором или содержит донорную добавку. Затем пластинка кремния вместе с заготовкой нагревается в вакууме или в заданной газовой атмосфере. При нагреве происходит смачивание поверхности пластинки электродным материалом и растворение в нем некоторого количества кремния. В зависимости от температуры плавления электродного материала, от вида диаграммы состояния кремний — электродный материал и от ряда других факторов смачивание поверхности кремния может происходить до растворения кремния или одновременно с ним. После нагрева до заданной температуры происходит охлаждение, во время которого часть растворенного кремния рекристаллизуется из жидкой капли обратно на исходный кристалл. В процессе рекристаллизации кремний захватывает содержащуюся в электродном материале акцепторную или донорную примесь, благодаря чему тип проводимости рекристаллизованной области будет отличаться от типа проводимости исходного кристалла. В результате этого между исходным и рекристаллизованным кремнием образуется электронно-дырочный

---

<sup>1</sup> Электродным материалом называется материал, в результате сплавления с которым образуются электронно-дырочный переход и электрод полупроводникового прибора.

переход. При дальнейшем охлаждении происходит затвердевание электродного материала или эвтектической смеси электродный материал — кремний. На рис. 2-1 показана схема процесса сплавления.

Отметим, что форма застывшей электродной заготовки после сплавления не совпадает с ее первоначальной формой. Эта форма определяется поверхностным натяжением и силой тяжести. При использовании для сплавления специальных кассет форма электродной заготовки после сплавления в значительной мере зависит от устройства кассеты.

Ниже мы рассмотрим подробнее отдельные технологические моменты, связанные с созданием сплавных переходов на кремнии.

**Требования к электродным материалам.** Электродный материал должен быть металлом. Он должен сплавляться с кремнием и являться донором или акцептором или содержать в качестве добавки некоторое количество донорного или акцепторного элемента, который при рекристаллизации создаст нужный тип и величину проводимости рекристаллизованного слоя.

Так как в большинстве случаев желательно иметь сопротивление рекристаллизованного слоя возможно более низким, то растворимость в кремнии электродного материала (если он сам является донором или акцептором) или содержащейся в нем донорной или акцепторной добавки должна быть возможно более высокой.

Надо отметить, что часто, говоря о требованиях к электродным материалам, упоминают о том, что они должны иметь в кремнии возможно больший коэффициент распределения. Целесообразнее говорить о предельной растворимости, и вот по какой причине. Понятие коэффициента распределения впервые стало широко применяться в литературе по полупроводникам при рассмотрении выращивания кристаллов германия

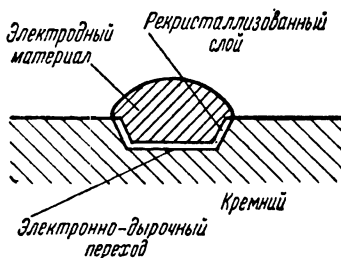


Рис. 2-1. Схема процесса сплавления.

и кремния из расплава. При этом процесс кристаллизации происходит при температуре, практически равной температуре плавления чистого германия или кремния. Линии солидуса и ликвидуса на диаграмме состояния полупроводник — примесь в этом случае могут рассматриваться как отрезки прямых, выходящих из одной точки (соответствующей 100% концентрации и температуре плавления чистого полупроводника). При этом коэффициент распределения для малых концентраций будет постоянен в очень широком диапазоне концентраций (все время, пока температура плавления сплава будет мало отличаться от температуры плавления чистого полупроводника), и при рассмотрении вопросов, связанных с кристаллизацией, будет удобно пользоваться этим параметром. С ростом концентрации примеси температура плавления сплава начинает значительно отличаться от температуры плавления полупроводника, и линии ликвидуса и солидуса уже ни в коем случае нельзя рассматривать как прямые. Коэффициент распределения начинает очень резко зависеть от концентрации и температуры. Когда в литературе приводятся данные по величинам коэффициента распределения, имеется в виду именно коэффициент распределения вблизи температуры плавления чистого полупроводника. Использование этих данных может привести к неправильным результатам. Так, например, взяв из работы [Л. 2-1] данные по коэффициентам распределения в кремнии для бора (0,8) и мышьяка (0,3), мы можем предположить, что, проводя рекристаллизацию кремния после сплавления его при  $1200^{\circ}\text{C}$  со сплавом олова с 1% мышьяка и 1% бора, мы получим рекристаллизованный слой дырочного типа проводимости. В действительности, так как предельная растворимость бора при этой температуре ( $5 \cdot 10^{20}$  атомов в кубическом сантиметре) почти на порядок ниже предельной растворимости мышьяка, мы получим рекристаллизованный слой электронного типа проводимости с очень низким удельным сопротивлением. Таким образом, при изготовлении сплавных переходов тип и величина проводимости рекристаллизованного слоя в подавляющем большинстве случаев определяются именно предельной растворимостью легирующих примесей.

Кроме указанных основных требований к электродным материалам, необходимо отметить еще и такие, без которых в принципе возможно создание сплавных переходов, но невыполнение которых может привести к невозможности реального использования этих материалов. Ниже мы остановимся на важнейших из этих требований.

Электродный материал, используемый для изготовления электронно-дырочных переходов в сплавных транзисторах, не должен содержать быстро диффундирующих примесей, создающих в кремнии глубоко лежащие уровни, являющиеся центрами рекомбинации, так как при этом может сильно упасть время жизни неосновных носителей заряда в базе транзистора. Это требование не является обязательным при получении электронно-дырочных переходов для диодов, так как происходящее при этом уменьшение времени жизни в ряде типов диодов является допустимым (а в некоторых типах диодов даже желательным).

Температура, при которой возможно проведение процесса сплавления, должна быть по возможности низкой, так как при высокотемпературной обработке ухудшаются свойства кремния (см. гл. 1). (Электродный материал должен хорошо смачивать кремний при возможно более низкой температуре, иначе даже в случае низкой температуры его плавления сплавление придется проводить при высокой температуре.)

Хорошо, если электродный материал не окисляется (как, например, золото) или способен восстанавливать окисел кремния  $\text{SiO}_2$  (как, например, алюминий).

В эвтектической точке растворимость кремния в электродном материале должна быть по возможности мала и температура эвтектики должна не сильно отличаться от температуры плавления электродного материала. Наличие значительной растворимости кремния в эвтектической точке может стать причиной неравномерного сплавления. Дело в том, что, в случае диаграммы состояния эвтектического типа, как только при температуре выше эвтектической в какой-либо точке контакта нарушатся пленки окислов, покрывающие электродный материал и кремний, в этой точке начнется бурное образование жидкой фазы и произойдет местное сплавление на большую глубину до того,

как электродный материал (вернее, эвтектическая смесь) смочит всю поверхность сплавления. Если же концентрация кремния в жидкой фазе в эвтектической точке мала и температура плавления электродного материала лишь незначительно превосходит температуру эвтектики, то эти эффекты будут незначительны.

В случае применения электродных материалов, сильно растворяющих кремний в эвтектической точке, можно использовать при сплавлении их эвтектическую смесь с кремнием. Тогда сплавление начнется после перехода электродного материала в жидкое состояние, и это снизит вероятность образования неравномерного фронта. На практике так поступают довольно часто, используя вместо алюминия его эвтектическую смесь с кремнием — силумин.

Электродный материал должен иметь низкое давление паров при температуре сплавления, иначе при сплавлении возникает опасность его испарения.

Электродный материал должен быть химически чистым и не подвергаться воздействию тех реактивов, которые используются при травлении кремния. Если же электродный материал травится, то желательно, чтобы продукты его травления могли быть полностью удалены при промывке, в противном случае их осаждение на поверхность кремния вблизи границы электронно-дырочного перехода может привести к ухудшению свойств прибора.

Коэффициент теплового расширения электродного материала или эвтектического сплава, образующегося после сплавления, должен быть возможно более близок к коэффициенту теплового расширения кремния. В противном случае при охлаждении от температуры затвердевания электродного материала до комнатной температуры в кремнии могут возникнуть механические напряжения, способные привести даже к растрескиванию кристалла. Очевидно, эти напряжения тем меньше, чем меньше различие в коэффициентах теплового расширения кремния и застывшей капли, чем ниже температура затвердевания этой капли и чем меньше ее толщина.

Электродный материал после сплавления с кремнием должен быть пластичным и не давать хрупких фаз.

Важно, чтобы электродный материал давал возможность присоединения выводов к электродам.

Желательно, чтобы электродный материал обладал высокой теплопроводностью для того, чтобы обеспечить хороший отвод тепла, выделяющегося в районе перехода в процессе работы прибора.

Практически ни один электродный материал не удовлетворяет одновременно всем указанным требованиям, поэтому часто приходится выбирать материал, в каком-либо отношении неудовлетворительный, и прибегать к различного рода технологическим приемам, уменьшающим влияние отрицательных сторон данного материала.

**Выбор электродных материалов.** Перейдем теперь к рассмотрению свойств элементов, которые можно было бы использовать в качестве электродных материалов.

Все элементы, растворяющиеся в кремнии, целесообразно разделить на доноры или акцепторы, не создающие в нем центров рекомбинации, нейтральные элементы и на элементы, создающие в кремнии центры рекомбинации. К донорам относятся элементы V группы: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, а также литий, который в отличие от перечисленных элементов образует твердый раствор в кремнии не по типу замещения, а по типу внедрения. К акцепторам относятся элементы III группы: бор, алюминий, галлий и индий. Перечисленные доноры и акцепторы могут использоваться для создания в кремнии переходов, или в качестве электродного материала, или в качестве добавки к другому элементу, служащему основой электродного материала. Влияние других элементов III и V групп на свойства кремния еще не изучено, за исключением азота, который считается электрически нейтральным элементом. Из остальных элементов мы рассмотрим только те, которые могут служить основой электродного материала. К нейтральным элементам относятся элементы IV группы — олово, свинец и германий (о влиянии на электрические свойства кремния других элементов IV группы — титана, циркония и гафния проверенных данных не имеется). Все остальные сплавляющиеся с кремнием элементы вводят в него центры рекомбинации и для создания

электронно-дырочных переходов не используются. Часть из них используется для создания невыпрямляющих контактов на кремнии. Их свойства будут рассмотрены в разделе, посвященном этому вопросу. Исключение, пожалуй, составляет только золото, которое применяется как основа для электродного материала при создании электронно-дырочных переходов в кремниевых диодах и даже некоторых типах транзисторов, хотя при определенных условиях оно и вводит центры рекомбинации.

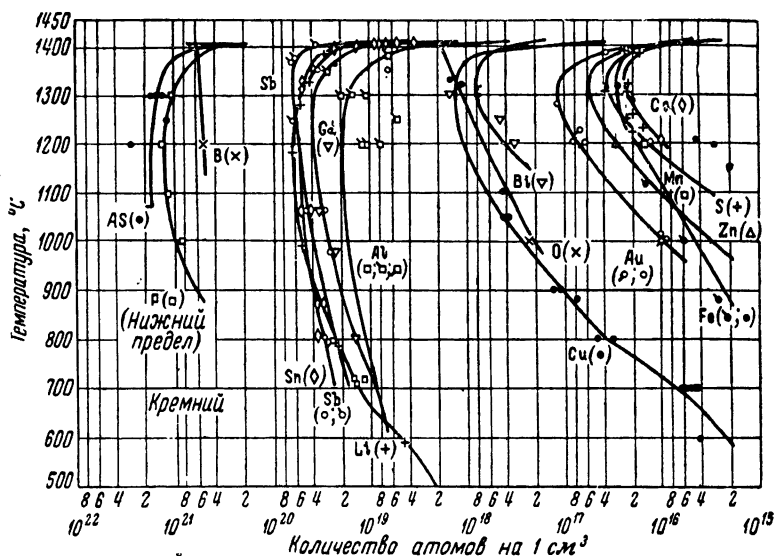


Рис. 2-2. Температурная зависимость величины предельной растворимости различных элементов в кремнии.

Прежде чем рассматривать каждый из перечисленных элементов в отдельности с точки зрения его пригодности в качестве электродного материала, мы приведем взятые из работы [Л. 2-1] данные по температурной зависимости предельных растворимостей различных элементов (рис. 2-2).

Диаграмма состояния кремний — литий еще не построена. В литературе имеются сведения о различных соединениях, которые может давать литий с кремнием [Л. 2-5]. В силу своей высокой химической активности литий не может быть использован как основа

электродного материала для сплавления с кремнием, так что с этой точки зрения знание диаграммы состояния литий—кремний не представляет интереса. Возможно использование лития в качестве донорной присадки, однако в литературе не имеется данных о введении лития в электродные материалы, используемые для создания сплавных переходов на кремний.

Фосфор также не может быть использован в качестве основы электродного материала, так как он не является металлом.

Фосфор успешно применяется в качестве донорной присадки в материалах, сплавляющихся с кремнием (рис. 2-3).

Мышьяк в чистом виде не применяется в качестве электродного материала по ряду причин, в том числе ввиду своей летучести, и так же, как фосфор, успешно используется в качестве присадки (рис. 2-4).

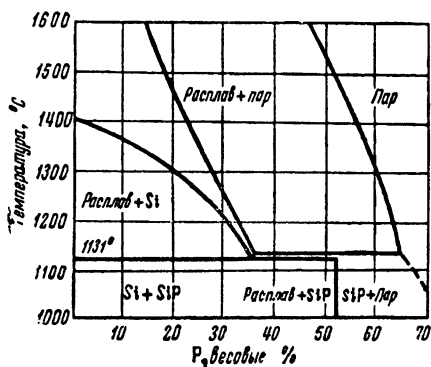


Рис. 2-3. Участок диаграммы состояний сплавов системы кремний—фосфор [Л. 2-6].

Есть сведения [Л. 2-9] о попытках использовать в качестве основы электродного материала на кремнии сурьму (рис. 2-5). Однако эти попытки оказались неудачными из-за ее неудовлетворительных механических свойств. Сурьма используется как донорная присадка в различных сплавах, но применение ее в эмиттерных сплавах для транзисторов нежелательно, так как ее предельная растворимость в кремнии на 1—2 порядка ниже, чем у фосфора и мышьяка (см. рис. 2-2). Данных об использовании висмута в качестве основы электродного материала или донорной присадки для кремния в литературе не имеется. По-видимому, висмут не может быть использован для сплавления с кремнием. Причины этого заключаются в несмешиваемости висмута и кремния в жидком состоянии. Кроме того, висмут дает в кремнии сравни-



тельно глубокий уровень [Л. 2-10] и имеет очень низкую предельную растворимость (см. рис. 2-2), что делает его непригодным для использования в качестве донорной присадки.

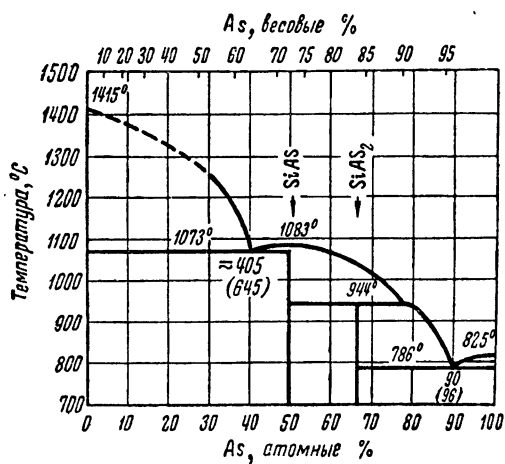


Рис. 2-4. Диаграмма состояний сплавов системы кремний—мышьяк [Л. 2-7].

Перейдем к рассмотрению акцепторов. Диаграммы состояния кремний—бор в настоящее время не имеется. Известно только [Л. 2-11], что в кремнии раство-

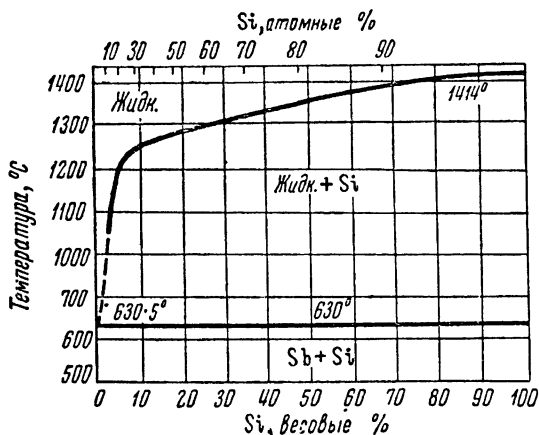


Рис. 2-5. Диаграмма состояний сплавов системы кремний—сурьма [Л. 2-8].

ряется до 1,3% бора (атомных). Использование бора в качестве основы электродного материала на кремнии исключено ввиду того, что он не сплавляется с кремнием при температурах ниже точки плавления кремния. Введение бора в качестве присадки в электродные сплавы весьма желательно ввиду его высокой предельной растворимости в кремнии.

Система кремний — алюминий изучена весьма подробно. Алюминий в чистом виде удовлетворяет всем основным требованиям к электродному материалу.

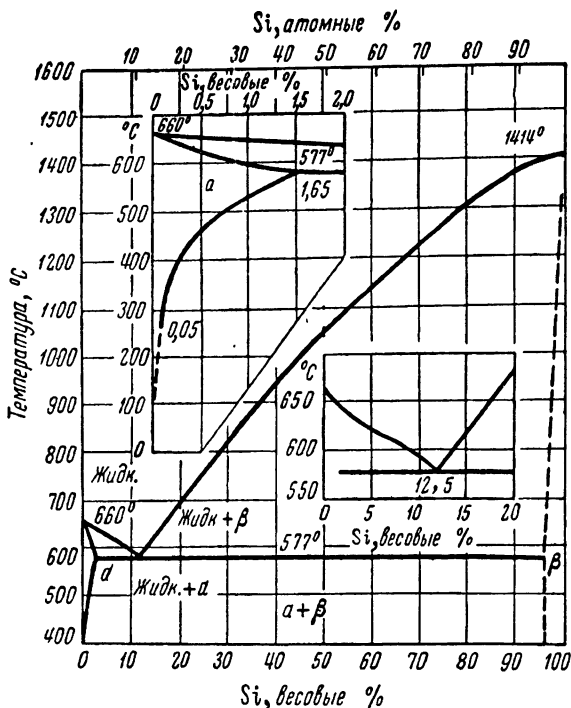


Рис. 2-6. Диаграмма состояний сплавов системы кремний — алюминий.

Он легко сплавляется с кремнием (рис. 2-6), образуя эвтектику с достаточно низкой температурой (577,2°С) в точке, соответствующей 12,1% (атомных) кремния. Кроме того, алюминий удовлетворяет ряду дополнительных требований к электродному мате-

риалу. Он имеет низкое давление паров (меньше  $10^{-4}$  мм рт. ст. при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ ). Благодаря устойчивой пленке окисла на поверхности алюминий стоек к кислотным травителям, используемым при травлении кремния. Алюминий обладает весьма высокой теплопроводностью [Л. 2-12]. Весьма полезной оказывается также способность алюминия активно восстанавливать  $\text{SiO}_2$  (при условии, что с поверхности самого алюминия удален окисел  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Благодаря перечисленным свойствам алюминий широко используется как электродный материал на кремнии,

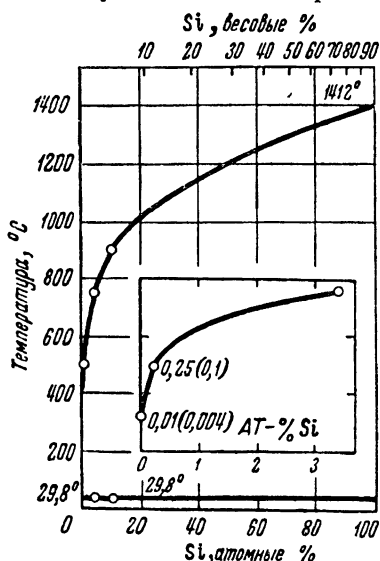


Рис. 2-7. Диаграмма состояний сплавов системы кремний — галлий [Л. 2-13].

несмотря на ряд его недостатков. Наиболее существенными из них являются низкая предельная растворимость Al в кремнии (см. рис. 2-2) и наличие на его поверхности устойчивой пленки окисла, препятствующей смачиванию кремния. Очень серьезным недостатком является большая величина коэффициента теплового расширения алюминия ( $21 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) по сравнению с  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  для кремния (см. [Л. 2-12]). Надо упомянуть также о довольно значительной концентрации кремния в эвтектической смеси алюминий — кремний.

Согласно теоретическим расчетам [Л. 2-13, Л. 2-14], диаграммы состояний кремний — галлий и кремний — индий должны иметь эвтектические точки, практически совпадающие с точкой плавления галлия и индия (рис. 2-7, 2-8). Использование этих элементов в чистом виде в качестве электродных материалов для кремниевых приборов невозможно в случае галлия и нежелательно в случае индия из-за низкой темпе-

ратуры плавления этих элементов ( $29^{\circ}\text{C}$  для галлия и  $156^{\circ}\text{C}$  для индия). Использование галлия в качестве присадки возможно, но не представляет особого интереса, так как его предельная растворимость в кремнии такого же порядка, что и у алюминия. Использование индия в качестве присадки нецелесообразно ввиду его малой растворимости в кремнии, а также потому, что создаваемый им акцепторный уровень довольно глубокий ( $0,16\text{ эв}$ . [Л. 2-10]).

Перейдем к рассмотрению нейтральных элементов.

На рис. 2-9 приведена диаграмма состояния кремний — олово, взятая из работы [Л. 2-16]. На основании расчетных данных [Л. 2-13, Л. 2-14] эвтектическая точка в этой системе расположена на  $0,001^{\circ}\text{C}$  ниже точки плавления олова и соответствует концентрации олова  $10^{-4}\%$  (атомн.). По своим механическим и химическим свойствам, по температуре плавления и по характеру диаграммы состояния олово является подходящим металлом для использования в качестве основы электродного материала. Недостатком его является плохое смачивание кремния. При использовании олова можно было бы опасаться явления «оловянной чумы» при отрицательных температурах. Однако небольшие добавки свинца (около 1%) полностью ликвидируют это явление.

Диаграмма состояния кремний — свинец до настоящего времени не построена, и исследователи считают, что эти элементы ни в жидком, ни в твердом состоянии практически нерастворимы друг в друге.

Известны предложения об использовании в качестве электродного материала на кремнии германия [Л. 2-15], однако, с нашей точки зрения германий не очень подходит для этой цели. Во-первых, последую-

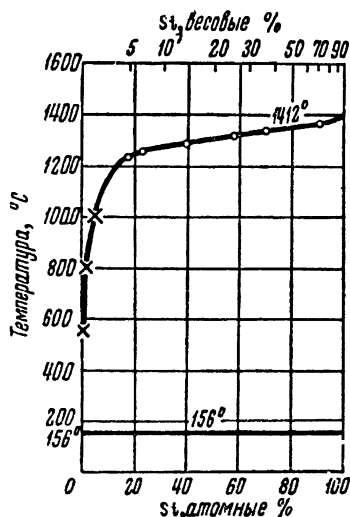


Рис. 2-8. Диаграмма состояний сплавов системы кремний — индий [Л. 2-14].

щее создание невыпрямляющего контакта с германием является само по себе сложной технологической задачей; во-вторых, использование германия в качестве электродного материала при создании эмиттерных переходов в транзисторах может привести к ухудшению электрических свойств переходов, так как при этом ширина запрещенной зоны в эмиттерной области может оказаться меньше, чем в области базы.

Таким образом, как видно из приведенных данных, среди довольно большого количества элементов III, IV и V групп периодической системы в качестве

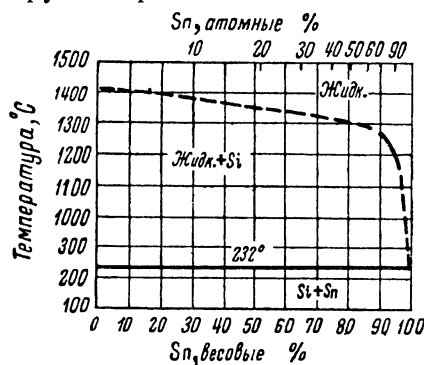


Рис. 2-9. Диаграмма состояний сплавов системы кремний — олово [Л. 2-16].

основы для электродных материалов могут быть использованы только два элемента — алюминий и олово. Как упоминалось выше, в литературе имеются сведения об использовании для тех же целей золота [Л. 2-16] и сплавов золото — свинец [Л. 2-17] с добавками элементов V группы. Из диаграммы состояния кремний — золото, приведенной на рис. 2-10, видно, что золото обладает недостатком, о котором мы говорили, рассматривая систему кремний — алюминий: эвтектическая точка в этой системе расположена при температуре намного меньшей, чем температура плавления золота, и растворимость кремния в золоте в этой точке очень велика.

**Осуществление требуемой геометрии сплавного прибора.** Существенная проблема при разработке полупроводникового прибора заключается в необходимости

осуществления требуемой геометрии прибора и в том числе создания как можно более тонкого базового слоя кремния, т. е. слоя между коллекторным и эмиттерным переходами (для транзисторов) и между переходом и невыпрямляющим контактом (для диодов).

Если нам необходимо иметь расстояние между переходами равным, скажем, 20 мк, с точностью  $\pm 25\%$  ( $\pm 5$  мк), то при толщине кристалла 120 мк мы должны осуществить вплавление на суммарную глубину 100 мк с точностью  $\pm 5\%$ , а при толщине кристалла

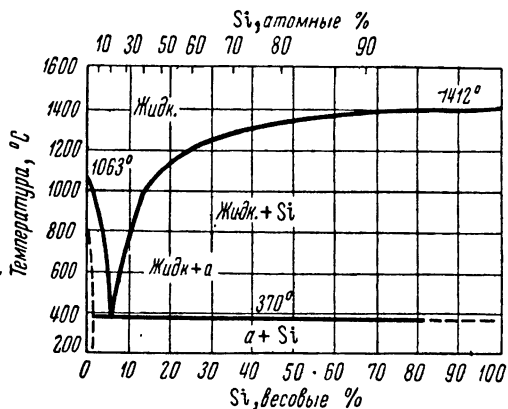


Рис. 2-10. Диаграмма состояний сплавов системы кремний — золото [Л. 2-8].

520 мк эта точность должна составить  $\pm 1\%$ . Отсюда видно, что при создании сплавных приборов следует кристалл исходного кремния брать в виде пластинки, имеющей минимально возможную толщину. Обычно толщину кристалла уменьшают насколько это возможно, причем ограничивающим фактором является очень большая хрупкость кремния. По этой причине в сплавных приборах не удастся работать с кристаллами кремния тоньше 150—200 мк. В некоторых случаях при создании маломощных сплавных транзисторов [Л. 2-18] поступают следующим образом: в сравнительно толстой пластине кремния предварительно создают цилиндрическое углубление, так что остающаяся перемычка имеет толщину порядка нескольких десятков микрон, и с обеих сторон этой перемычки получают сплавные переходы. Утолщенная перифериче-

ская часть кристалла придает ему прочность и, кроме того, снижает составляющую базового сопротивления, обусловленную участком кристалла между межэлектродной базовой областью и базовым невыпрямляющим контактом. В приборах, описанных в [Л. 2-18], толщина перемычки в кремнии составляла 15 мк, а толщина базовой области после сплавления — около 10 мк.

Для создания тонкой базы необходимо, чтобы фронт сплавления был сплошным и ровным, а также соблюдалась точность регулировки глубины сплавления. Для решения этих проблем надо прежде всего выбрать основу электродного материала. Как говорилось выше, для кремния количество материалов этих весьма ограничено: алюминий, олово, золото и сплавы двух последних со свинцом. В случае выбора алюминия или золота, сильно растворяющих в себе при температуре сплавления кремний, возможно осуществление двух типов сплавления: равновесного и неравновесного. Изложим основные особенности этих процессов.

Если при сплавлении после нагрева до заданной температуры происходит выдержка и в течение некоторого времени в электродной капле растворяется в соответствии с диаграммой состояния определенное количество кремния, после чего в течение всей выдержки глубина сплавления больше не изменяется, то такой способ сплавления принято называть равновесным. При его использовании глубина сплавления определяется температурой выдержки и величиной электродных заготовок. Что касается длительности выдержки, составляющей при равновесном сплавлении обычно 10—30 мин, то она заведомо превосходит то время, в течение которого происходит растворение. Точное определение времени растворения экспериментальным путем затруднено, так как на практике нагрев происходит слишком медленно по сравнению с временем растворения.

Неравновесное сплавление проводится в тех случаях, когда желательно, чтобы растворившееся количество кремния было меньше того, что может растворить при температуре сплавления электродная заготовка.

При неравновесном сплавлении процесс растворения во время выдержки не прекращается и глубина проникновения регулируется временами выдержки, имеющими в этом случае часто порядок нескольких секунд. Практически этот метод применяется при изготовлении большинства типов маломощных сплавных диодов и некоторых типов транзисторов. Преимущество его заключается в том, что для него заготовки электродных материалов могут быть взяты в виде длинных тонких проволок; после сплавления они одновременно служат выводами от электродов прибора [Л. 2-19]. Недостатки неравновесного метода весьма существенны и связаны с тем, что небольшие отклонения в силе надавливания электродных заготовок на кристалл кремния, незначительные разбросы размеров используемых при сплавлении кассет и наличие слегка изменяющегося от образца к образцу градиента температуры вдоль заготовки электродного материала приводят к значительному разбросу моментов начала сплавления, и в результате глубина сплавления в отдельных образцах лежит в очень широком интервале значений. Некоторое улучшение распределения по глубинам сплавления может быть достигнуто путем проведения повторного сплавления после разбраковки образцов по толщине базового слоя. Обычным электродным материалом при неравновесном сплавлении является алюминий [Л. 2-19]. Исследований, в которых рассматривалось бы неравновесное сплавление электродных материалов на основе олова, насколько нам известно, до настоящего времени не проводилось.

В дальнейшем мы будем рассматривать только равновесное сплавление. Электрические свойства сплавных переходов зависят от того, насколько ровную и непрерывную границу между жидкостью и твердой фазой удалось получить при сплавлении. Под непрерывностью фронта сплавления понимают отсутствие под электродной каплей участков поверхности кристалла, где вследствие неполного смачивания совсем не произошло сплавления. Если для некоторых типов кремниевых приборов (маломощные диоды) получение особо ровного фронта сплавления не так важно, то получить диоды или транзисторы с удовлетворительными электрическими свойствами без непре-



рывности фронта сплавления нельзя, так как на участках, где сплавления не произошло, электроннодырочный переход будет электрически замыкаться накоротко. Технологические меры, принимаемые для обеспечения ровного и непрерывного фронта сплавления, зависят от вида диаграммы состояния электродный материал — кремний.

Рассмотрим сплавление с электродными материалами, в которых растворимость кремния в жидком состоянии мала до очень высоких температур (системы олово — кремний и индий — кремний, диаграммы состояния которых практически не имеют эвтектической точки). Рассмотрение мы начнем с наиболее простого случая: сплавления в горизонтально расположенную совершенно ровную поверхность кристалла свободно лежащей на ней капли электродного материала малого диаметра. В реальных условиях поверхность кремния всегда покрыта пленкой окисла. Поверхностное натяжение окисла кремния  $\text{SiO}_2$  примерно вдвое меньше, чем поверхностное натяжение кремния (при  $600^\circ\text{—}800^\circ\text{C}$  около  $300 \text{ дин/см}$  для  $\text{SiO}_2$  и порядка  $600 \text{ дин/см}$  для кремния [Л. 2-12]). Почти для всех металлов поверхностное натяжение превышает поверхностное натяжение  $\text{SiO}_2$  и меньше поверхностного натяжения кремния, поэтому металлы в расплавленном состоянии хорошо смачивают кремний и не смачивают  $\text{SiO}_2$ . Наличие на поверхности кремния окисла затрудняет равномерное сплавление. Если расплавленная капля металла покрыта пленкой окисла, то это также затрудняет смачивание и сплавление. Чтобы свести к минимуму вредное влияние окисных пленок, проводят тщательную очистку поверхностей кремния и электродной заготовки перед сплавлением, а само сплавление осуществляют в восстановительной или нейтральной атмосфере. Однако, все эти меры не позволяют полностью очистить кремний от окисла, и на нем всегда имеется хотя бы тончайшая пленка  $\text{SiO}_2$ . Поэтому олово и индий не удастся сплавить с кремнием вплоть до очень высоких температур, на много сотен градусов превосходящих температуры плавления этих элементов, при которых теоретически в них должно начинаться растворение кремния. Только когда температура достигнет  $\sim 950\text{—}1\,000^\circ\text{C}$  для олова

и  $\sim 1\ 100^\circ\text{C}$  для индия, они оказываются в состоянии разрушить пленку окисла и может произойти оплавление.

При достаточно малых размерах форма свободно лежащей на поверхности кремния жидкой капли электродного материала близка к сферической<sup>1</sup>, и поэтому контакт ее с пленкой окисла можно считать близким к точечному. После того как в месте контакта нарушена пленка окисла, сразу же начинается сплавление. Растворение кремния происходит как вглубь, так и в стороны от места контакта (под пленкой окисла), участки пленки окисла по бокам от контакта как бы смываются и площадь контакта увеличивается. С дальнейшим увеличением температуры в соответствии с ростом растворимости кремния продолжается проникновение капли вглубь и в стороны от точки начала оплавления, и в результате образуется непрерывный искривленный фронт оплавления с наибольшей глубиной проникновения в центре. Так как растворимость кремния в олове и индии до очень высоких температур ( $\sim 1\ 200^\circ\text{C}$ ) сравнительно невелика, то даже наибольшая глубина проникновения фронта обычно бывает мала.

Все сказанное относится к электродным заготовкам очень малого диаметра (не более 100—200 мк). При создании переходов большой площади форму электродной заготовки в расплавленном состоянии уже нельзя считать сферической. Под влиянием силы тяжести и вследствие искусственного ограничения формы электродной заготовки с помощью используемых при оплавлении кассет и грузов она будет сплюснутой, и контакт капли электродного материала с поверхностью кремния (вернее,  $\text{SiO}_2$ ) нельзя будет считать точечным. Если оплавление такой несферической капли происходит при температурах, ненамного превышающих температуру, при которой начинается оплавление

---

<sup>1</sup> Форма жидкой капли, не смачивающей лежащую под ней поверхность, определяется соотношением силы тяжести и сил поверхностного натяжения. С увеличением размеров капли она из сферической становится сплюснутой, так что площадь контакта между каплей и поверхностью, на которой она расположена, увеличивается. Если поверхностное натяжение капли будет уменьшаться, то это также вызовет увеличение площади контакта.

капли малого диаметра, то обычно фронт сплавления не бывает непрерывным. После сплавления можно удалить электродный материал с помощью травителя, не действующего на кремний. Тогда на расположенной под каплей области кремния можно будет заметить ряд участков, в которых не происходило сплавление. Причина этого заключается в том, что с увеличением площади контакта сплавление электродного материала с кремнием начинается одновременно во многих точках. В этих точках сплавление начинается таким же образом, как это имеет место при сплавлении сферической капли малого диаметра. Затем размер участков, где началось растворение кремния, постепенно увеличивается, они начинают смыкаться друг с другом, и при достаточно высокой температуре несмоченные участки могут совсем исчезнуть. Если травить электродный материал после сплавления при различных температурах, то можно убедиться в правильности описанного механизма сплавления. О подобном механизме сплавления свидетельствует также и тот факт, что плоская тонкая электродная заготовка при сплавлении в кремний, если не принять специальных мер, может разбиться на отдельные шарики. Таким образом, с повышением температуры сплавления можно добиться сплавления электродной заготовки по всему фронту, только при этом форма фронта будет слегка волнистой, так как в тех точках, где сплавление началось раньше, глубина проникновения будет большей. Для того чтобы при сплавлении кремния с оловом получался непрерывный ровный фронт сплавления, для переходов с размерами порядка 1 мм (когда контакт уже нельзя считать точечным) необходимо проводить процессы при температурах порядка 1100—1200° С. Для того чтобы, когда это необходимо, обеспечить сплавление при более низких температурах, прибегают к использованию специальных флюсов, способных устранять с поверхности кремния пленку окисла. В качестве такого флюса при сплавлении олова может служить фтористый цезий или фторид какого-нибудь другого щелочного металла [Л. 2-16]. При температуре около 800° С фтористый цезий реагирует с  $\text{SiO}_2$  и растворяет его, образуя легкоплавкое соединение. Капля электродного

материала приходит к непосредственный контакт с металлом и смачивает его по всей поверхности контакта до того, как олово успеет заметно вплавиться в кремний. Благодаря этому применение флюса позволяет снизить температуру плавления до  $800^{\circ}\text{C}$  и получить ровный фронт при очень малой глубине плавления (порядка 3—5 мк). Если для получения непрерывного фронта плавления не пользоваться флюсом, а повышать температуру до  $1\,100$ — $1\,200^{\circ}\text{C}$ , то минимальная глубина плавления будет не 3—5 мк, а порядка 10 мк.

При сплавлении кремния с сильно растворяющими его элементами — алюминием и золотом — задача получения непрерывного, ровного фронта плавления еще более усложняется. Если пластинку кремния с расположенной на ней алюминиевой заготовкой нагреть выше температуры эвтектики, то еще до перехода алюминия в жидкое состояние в отдельных точках, где благодаря нарушениям в окисной пленке оба элемента находятся друг с другом в контакте, начнется бурное растворение кремния с образованием жидкой фазы. Так как с самого начала процесса растворения растворимость кремния в жидкой фазе велика, то те неравномерности фронта, которые наблюдались при плавлении олова, будут при плавлении алюминия выражены более резко. Процесс выравнивания фронта плавления и смыкания друг с другом отдельных смоченных участков (при достаточно большой площади электрода) может произойти, когда глубина плавления будет уже слишком велика. Возможно даже, что до того, как будет смочена вся поверхность контакта, алюминий проплавит кремниевую пластину насквозь. Мы уже отмечали выше, что если вместо чистого алюминия применять его сплав с кремнием (силумин) с концентрацией кремния, близкой к предельной для температуры, при которой ведется плавление, то неравномерность фронта плавления может быть существенно уменьшена.

Существенных результатов по улучшению фронта плавления алюминия в кремний удалось добиться, используя то, что растворение алюминия обладает ярко выраженной анизотропией (подобные явления можно обнаружить и в случае олова, но только при

очень высокой температуре и выраженные в меньшей степени. Возможно, это связано с тем, что даже при  $1200^{\circ}\text{C}$  растворимость кремния в олове значительно меньше, чем растворимость его в алюминии при  $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ ). Известно, что в решетке типа алмаза, которой обладает кремний, плоскость (111) является плоскостью наиболее плотной упаковки атомов и одновременно с этим силы связи между соседними плоскостями (111) наиболее слабые, так как в этом случае межплоскостное расстояние будет наибольшим и число связей наименьшим (одна связь на один атом). Поэтому вполне естественным кажется то обстоятельство, что растворение кремния будет происходить путем отделения от решетки слоев, расположенных в плоскостях (111). Действительно, наблюдение фронта сплавления в кремний-алюминиевых заготовках<sup>1</sup> уже при малом диаметре этих заготовок позволяет выявить существенную роль кристаллографической ориентации пластины кремния.

Если поверхность кристалла кремния параллельна плоскости (111), то после начала сплавления скорость растворения кремния будет особенно велика в направлении, параллельном поверхности кристалла, и следует ожидать, что в этом случае вероятность наличия на поверхности под каплей электродного материала нерасплавившихся участков будет наименьшей. Исследования вполне подтверждают это предположение. Однако и в случае ориентированной параллельно плоскости (111) поверхности кремния для получения непрерывного фронта сплавления необходимы тщательная подготовка поверхности кремния и электродной заготовки и чрезвычайно чистая восстановительная или нейтральная атмосфера сплавления (или высокий вакуум). Кроме того, в случае очень больших площадей перехода (порядка квадратных сантиметров) необходимо проводить сплавление при высокой температуре (не ниже  $900^{\circ}\text{C}$ ) [Л. 2-20]. При выполне-

---

<sup>1</sup> Такое наблюдение легче всего осуществить, если после сплавления провести резкое охлаждение, так что рекристаллизованный слой будет обладать очень незначительной толщиной. Тогда, вытравив после сплавления электродный материал, мы будем наблюдать поверхность, практически представляющую собой фронт сплавления.

нии всех этих требований, вплавляя алюминий в кремний, можно получить чрезвычайно ровные фронты переходов, совпадающие почти на всем протяжении, за исключением боковых участков, с кристаллографической плоскостью (111) (см. рис. 2-11).

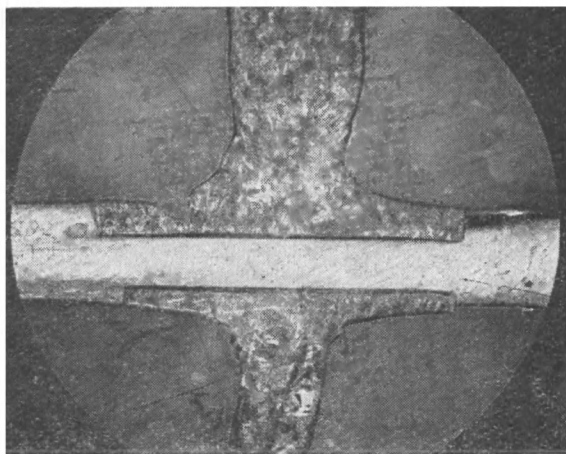


Рис. 2-11. Ровный фронт вплавления алюминия в кремний, ориентированный по плоскости (111).

Помимо разработки методов получения непрерывного ровного фронта вплавления, для обеспечения заданной геометрии прибора необходимо получить требуемую глубину вплавления, которую можно предварительно рассчитать в первом приближении, если предположить, что растворение кремния происходит только под электродной заготовкой, что фронт вплавления плоский и параллельный поверхности, а электродная заготовка, имеющая вид плоского диска, при вплавлении не меняет свою форму. Тогда мы можем считать, что электродная заготовка весом  $P_2$  растворит количество кремния весом  $P_1$ , равное:

$$P_1 = P_2 \frac{C_T}{1 - C_T}, \quad (2-3)$$

где  $C_T$  — концентрация кремния на линии ликвидуса,

соответствующая температуре  $T$  в заэвтектической области. Так как

$$P_2 = d_2 F_2 h_2,$$

а

$$P_1 = d_1 F_1 h_1,$$

где  $d_2$  и  $d_1$  — удельные веса электродной заготовки и кремния;

$F_2$  — площадь сечения заготовки;

$h_2$  — ее высота;

$F_1 = F_2$  — площадь сечения области кристалла, подвергшейся расплавлению;

$h_1$  — глубина вплавления, то

$$h_1 = h_2 \frac{d_2}{d_1} \frac{C_T}{1 - C_T}. \quad (2-4)$$

Если нам известна атомная концентрация  $C_T^{\text{ат}}$ , то выражение для  $h_1$  приобретает вид:

$$h_1 = h_2 \frac{d_2}{d_1} \frac{M_1}{M_2} \frac{C_T^{\text{ат}}}{1 - C_T^{\text{ат}}}, \quad (2-5)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — атомные веса кремния и электродного материала.

Даже из этого очень грубого приближения видно, как важно точно задавать размеры электродных заготовок и поддерживать температуру вплавления. Выражение (2-4) задает  $h_1$  как функцию  $h_2$  и температуры  $T$  (через концентрацию  $C_T$ ). Поэтому

$$\Delta h_1 = \frac{\partial h_1}{\partial h_2} \Delta h_2 + \frac{\partial h_1}{\partial C_T} \frac{dC_T}{dT} \Delta T = \frac{\partial h_1}{\partial h_2} \Delta h_2 + \frac{\partial h_1}{\partial C_T} \Delta C_T, \quad (2-6)$$

где

$$\frac{\partial h_1}{\partial h_2} = \frac{d_2}{d_1} \frac{C_T}{1 - C_T} = \frac{h_1}{h_2},$$

и

$$\frac{\partial h_1}{\partial C_T} = h_2 \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{(1 - C_T)^2} = \frac{h_1}{C_T (1 - C_T)},$$

откуда

$$\frac{\Delta h_1}{h_1} = \frac{\Delta h_2}{h_2} + \frac{\Delta C_T}{C_T (1 - C_T)} = \frac{\Delta h_2}{h_2} + \frac{1}{C_T (1 - C_T)} \frac{dC_T}{dT} \Delta T. \quad (2-7)$$

Как мы уже упоминали, весь приведенный выше расчет делался в предположении, что форма электродной заготовки при сплавлении не меняется и что растворение происходит только под заготовкой, т. е. что растворенная область по форме совпадает с электродной заготовкой, отличаясь от нее только по толщине. На самом деле весьма существенным образом на величину глубины сплавления влияет окончательная геометрия капли электродного материала (даже при условии сохранения фронта сплавления плоским). Действительно, сама форма застывшей капли не совпадает с формой электродной заготовки, так как форма жидкой капли в условиях свободного сплавления определяется силами поверхностного натяжения. Можно попытаться ограничить эту форму применением при сплавлении специальных кассет, однако ввиду неизбежного наличия некоторого зазора между электродной заготовкой и гнездом кассеты возможный разброс форм капли после сплавления будет достаточно велик, особенно для электродов малого диаметра. В работе [Л. 2-21] предложена (для германия) такая технология сплавления, которая позволила бы в условиях свободного (бескассетного) сплавления электродной заготовки получить возможно меньший разброс формы фронта сплавления. Для этого создаются условия, максимально близкие к идеальным для свободного сплавления: дозированная с высокой степенью точности заготовка (индий) в виде шарика, покрытая специальным флюсом, помещается на кристалл. Затем проводится нагрев до температуры выше точки плавления электродного материала, но соответствующей очень малой растворимости германия в индии (диаграмма состояния германий — индий аналогична диаграмме состояния кремний — олово), и происходит смачивание электродным материалом поверхности германия, причем благодаря применению флюса смачивается вся поверхность под электродной заготовкой и разброс диаметров отдельных капель, определяемый разбросом поверхностных натяжений,



очень невелик. При этом в соответствии с выбором температуры смачивания сплавления в кристалл почти не происходит. Затем продукты действия флюса удаляются и в окислительной атмосфере производится сплавление при достаточно высокой температуре. Окислительная атмосфера применена для того, чтобы образовавшаяся на германии пленка окисла воспрепятствовала увеличению диаметра капли электродного материала.

В работе [Л. 2-9] предложен оригинальный метод механического ограничения формы капли электродного материала при сплавлении: кристаллы кремния с очень тонкими электродными заготовками из сурьмы, нанесенными на кристаллы с помощью электроосаждения, погружаются в нагретый до заданной температуры расплав солей KCl и KBr. Образовавшаяся в первый момент на холодном кристалле корочка удерживает электродную заготовку от деформации и обеспечивает смачивание и однородное сплавление.

Однако в случае сплавления в кремний алюминия подобные меры не могут обеспечить сохранение формы электродной заготовки после сплавления. При сплавлении алюминиевых электродов малого диаметра в ориентированный по плоскости (111) кремний, независимо от того, проводилось сплавление в кассете или без нее, окончательная форма капли электродного материала может резко меняться (для электродных заготовок большого диаметра ограничение формы с помощью кассеты все же возможно). При свободном сплавлении алюминиевых заготовок малого диаметра окончательный контур сплавления определяется стремлением к минимуму поверхностной энергии, складывающейся из суммы энергии поверхности раздела между жидкой и твердой фазой и энергии раздела между жидкостью и газовой фазой. (Энергией поверхности газ—твердое тело можно пренебречь.) Если вторая составляющая стремится придать контуру форму круга, то первая действует так, чтобы контур сплавления представлял собой треугольник, так как энергия поверхности раздела жидкая фаза—кристалл кремния минимальна в том случае, когда эта поверхность ограничена четырьмя

плоскостями (111), образующими усеченную пирамиду с основанием в виде равностороннего треугольника. В результате конкуренции этих сил контур капли после сплавления может представлять собой треугольник, круг и промежуточные фигуры. Переход от одной формы к другой определяется как состоянием поверхности, так и наличием в кремнии внутренних структурных нарушений<sup>1</sup>.

Надо заметить, что за последнее время установлена связь между структурными нарушениями в кремнии и изменением диаметра капли при сплавлении [Л. 2-23]. После того как удалось получить кремний, содержащий малое количество краевых дислокаций (меньше нескольких сотен на квадратный сантиметр), обнаружилось, что на таком кремнии, если его ориентировать по плоскости (111), после сплавления алюминия диаметр капли значительно превосходит диаметр электродной заготовки. Оказалось, что изменение диаметра увеличивается с ростом температуры сплавления и не может регулироваться ни ограничением с помощью кассет, ни созданием пленки окисла на поверхности кремния, так как оно связано с распространением жидкой фазы под поверхностью кристалла с последующим растворением в ней расположенных сверху областей кристалла. Детальные исследования этого явления показали, что единственным средством, позволяющим уменьшить изменение диаметра капли при сплавлении, является повышение скорости нагрева, причем скорость порядка нескольких сотен градусов в минуту позволяет значительно снизить изменение диаметра, а скорости порядка 10 000°С в минуту и более позволяют полностью ликвидировать его и добиться ничтожного разброса диаметров окончательного контура капли после сплавления алюминия в кремний.

**Режим сплавления.** Выбор режима сплавления складывается из выбора температуры сплавления,

---

<sup>1</sup> Структурные нарушения, например краевые дислокации, могут препятствовать растеканию капли при сплавлении, локализуя растворение в окрестности нарушения [Л. 2-22]. Так как всякое нарушение структуры кристалла связано с энергетическим возбуждением, то растворение областей кристалла возле нарушения всегда облегчается.

скорости нагрева, времени выдержки и скорости охлаждения. Как уже говорилось в 1-й главе, свойства кремния после высокотемпературной обработки могут сильно меняться. Напомним, что уже обработка при  $400^{\circ}\text{C}$  может привести к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда. Исследования на *n*-кремнии [Л. 2-24] показали, что при температуре обработки кремния ниже  $700^{\circ}\text{C}$  изменение времени жизни является обратимым (т. е. при специальных режимах обработки оно может быть сохранено), а при более высоких температурах оно необратимо. Термообработка при температурах выше  $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$  может привести к снижению времени жизни более, чем на 2 порядка. С этой точки зрения температуру сплавления надо выбирать как можно более низкой. Кроме того, чем ниже температура сплавления, тем меньше глубина проникновения жидкой фазы в пластину кремния и тем выше точность получения заданной глубины сплавления, так как ошибка при сплавлении пропорциональна глубине проникновения и при заданной абсолютной точности изготовления электродной заготовки обратно пропорциональна толщине заготовки. Роль еще одного источника ошибок при сплавлении — увеличения диаметра капли — также возрастает с ростом температуры.

С другой стороны, в некоторых случаях температуру сплавления желательно выбирать более высокой, так как вплоть до температур порядка  $1200^{\circ}\text{C}$  растворимость в кремнии доноров и акцепторов увеличивается и повышение температуры позволяет снизить удельное сопротивление рекристаллизованного слоя. В большинстве случаев основной причиной, по которой температуру сплавления приходится повышать, является необходимость обеспечения хорошего смачивания, так как смачивание практически во всех случаях улучшается с ростом температуры.

Обычно в качестве температуры сплавления выбирают наименьшую температуру, при которой может быть обеспечено хорошее смачивание. Наименьшее значение температуры сплавления в случае электродов на основе олова может быть доведено до  $770\text{--}800^{\circ}\text{C}$  (с применением флюса), для алюминия — до  $680\text{--}700^{\circ}\text{C}$  и для золота — до  $500^{\circ}\text{C}$ .

В случае равновесного сплавления величина времени выдержки, как говорилось выше, не является критичной. Она выбирается достаточно продолжительной для того, чтобы обеспечить полное смачивание и достижение в жидкой капле равновесной концентрации в соответствии с диаграммой состояния.

До последнего времени в работах по сплавлению почти не уделялось внимания выбору режима нагрева (за исключением упомянутой выше работы [Л. 2-23]).

Много внимания при отработке температурных режимов сплавления всегда уделялось выбору кривой охлаждения. И хотя стремление к сокращению технологического цикла говорит в пользу выбора высоких скоростей охлаждения, на практике далеко не всегда удается это сделать.

Прежде всего, от скорости охлаждения сильно зависит величина времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии после термообработки [Л. 2-24]. Вследствие этого для сохранения исходных свойств кремния желательно как можно больше снижать скорость охлаждения после сплавления.

Рассматривая другие явления, имеющие место при охлаждении после сплавления, весь температурный интервал от максимальной температуры сплавления до комнатной температуры мы разобьем на два участка: от максимальной температуры до той точки, в которой капля электродного материала полностью затвердевает (эвтектическая точка или температура плавления электродного материала), и от температуры затвердевания капли электродного материала до комнатной температуры. Первый из участков связан с образованием рекристаллизованного слоя, а второй — с изменением механических свойств системы: Кристалл кремния — капля электродного материала.

Рассмотрим начальный участок кривой охлаждения. В случае очень медленного охлаждения капли, вплавленной в монокристалл кремния, имеется возможность получить монокристаллический рекристаллизованный слой значительной толщины, решетка которого составляет единое целое с решеткой исходного монокристалла. Если фронт плавления был ограничен четырьмя плоскостями (111) или, по крайней мере, имел плоский участок, совпадающий с пло-

скостью (111), то при медленном охлаждении рекристаллизация будет происходить путем настраивания слоев на эти плоскости [Л. 2-22]. Построение такого слоя будет начинаться с края плоского участка или с линии пересечения двух плоских участков (111), где это более выгодно энергетически. Таким образом, настраивающиеся на плоскости (111) слои атомов будут расти от периферии к центру. С увеличением скорости охлаждения возрастает вероятность того, что участки растущего атомного слоя, подходя с раз-

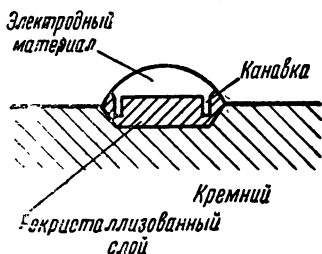


Рис. 2-12. Геометрия рекристаллизованного слоя в случае высокой скорости охлаждения.

личных сторон от периферии к центру, не образуют единого целого, а окажутся сдвинутыми друг относительно друга по вертикали вследствие захвата примесей из расплава. Это может привести к возникновению в рекристаллизованном слое структурных нарушений — винтовых дислокаций. После возникновения

таких нарушений появляется возможность роста слоев атомов от центра к периферии. Так как при рекристаллизации кремний из участков жидкой фазы вблизи края капли высаживается как на основную плоскость (111), так и на боковые участки, сравнительно высокие скорости охлаждения, когда в расплаве не успевают выравниваться концентрации, могут привести к значительному утоньшению рекристаллизованного слоя у края плоского участка фронта вплавления (см. рис. 2-12).

Если еще больше увеличить скорость охлаждения, то быстрое обеднение расплава кремнием вдоль всего рекристаллизованного слоя приведет к кристаллизации кремния не на исходный монокристалл, а в виде пластин, растущих параллельно рекристаллизованному слою от боковых участков фронта вплавления и отделенных от основного рекристаллизованного слоя эвтектической смесью.

Наконец, при очень больших скоростях охлаждения сразу вслед за началом образования рекристал-

лизированного слоя по всей массе капли произойдет образование устойчивых зародышей кристаллизации и застывшая капля будет содержать более или менее значительное количество кристалликов кремния, не связанных с основным кристаллом, в то время как рекристаллизованный слой будет очень тонким. Малая толщина рекристаллизованного слоя и значительное число структурных нарушений в нем могут привести к ухудшению выпрямляющих и инжектирующих свойств электронно-дырочных переходов. Действительно, в работе [Л. 2-25] описана технология, в которой благодаря высоким скоростям охлаждения сплавление алюминия с кремнием  $n$ -типа позволяет получить на этом кремнии не  $p$ - $n$  переход, а омический контакт.

Мы рассмотрели особенности процесса охлаждения после сплавления до температуры при которой полностью застывает вся электродная капля. Этот участок кривой охлаждения определяет в основном электрические свойства полученных  $p$ - $n$  переходов. Дальнейшее охлаждение сказывается преимущественно на механических свойствах системы капля электродного материала — кристалл кремния, поэтому мы рассмотрим его в следующем разделе, связанном с обеспечением удовлетворительных механических свойств сплавных полупроводниковых структур.

**Механическая прочность полупроводниковых структур.** Вследствие различия в коэффициентах теплового расширения кремния и электродного материала после сплавления в кристалле и застывшей капле могут возникнуть весьма значительные механические напряжения. Проблема механической прочности полупроводниковых структур затрагивается в ряде статей, особенно подробно в работах Хенкельса [Л. 2-12, Л. 2-19], а также в [Л. 2-26, Л. 2-27]. Все дальнейшее изложение вопроса относится практически к сплавлению кремния со сплавами на основе алюминия и золота. Сплавы на основе олова уже при малых напряжениях начинают подвергаться пластическим деформациям, причем область пластических деформаций для них очень велика, поэтому в случае сплавов на основе олова на кремний не будут действовать сколько-нибудь значительные силы. Надо, правда,

учитывать, что при низких температурах сплавы на основе олова становятся менее пластичными.

В сплавных кремниевых приборах электроды часто имеют форму дисков. Будем для простоты считать, что кристалл кремния также круглый, что сплавление происходит с обеих сторон и что кристалл и обе заготовки располагаются концентрично. В общем случае после сплавления электродные материалы более или менее глубоко проникают в кристалл (рис. 2-11).

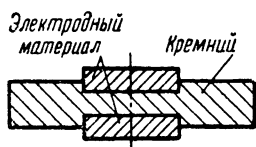


Рис. 2-13. Схема структуры кристалла крепления после вплавления в него заготовок из электродного материала.

Предположим, что после вплавления структура имеет более простой вид и выглядит так, как это показано на рис. 2-13. Это упрощение облегчит нам рассмотрение качественной картины распределения напряжений. Будем считать, что накопление напряжений происходит после затвердевания всей капли, хотя некоторые авторы приписывают значительную роль в возникновении напряжений и даже трещин в кремнии усадке электродного материала при самом затвердевании. Это в принципе возможно, хотя во время затвердевания капля всегда частично находится в жидком состоянии.

Для того чтобы легче представить распределение напряжений в кремниевой пластине, мысленно разобьем ее на две части: центральную, расположенную между застывшими каплями, и кольцевую, расположенную по периферии капель. Центральная часть будет сжиматься охлаждающимися каплями электродного материала и в свою очередь растягивать их. Наибольшие напряжения сжатия в кремнии и растяжения в затвердевших каплях будут лежать в плоскости, перпендикулярной оси симметрии структуры. Можно показать, что в соответствии с теорией упругости при этом в электродном материале будет иметь место равномерное растяжение, а в кремнии — равномерное сжатие. Сама величина напряжений при движении вдоль оси симметрии будет изменяться, убывая к свободной поверхности капель. Что касается кольцевой части кристалла, то она будет растя-

гиваться сжимающимся электродным материалом, однако напряженное состояние при этом не будет состоянием равномерного растяжения. Радиальные напряжения с увеличением радиуса будут убывать (так как на наружной границе кольца они должны обращаться в нуль). Тангенциальные растягивающие напряжения, направленные по касательной к концентрическим окружностям, как показывает расчет, проведенный в работе [Л. 2-27], также будут убывать к периферии, но на наружной границе кольца они не будут равны нулю.

Схематически картина распределения напряжений показана на рис. 2-14. Для таких хрупких материалов, как кремний, причиной разрушения являются растягивающие напряжения (в отличие от пластичных материалов, разрушение в которых обусловлено напряжениями сдвига).

Поэтому на рис. 2-15 картина распределения напряжений несколько изменена: вместо сжимающих напряжений, действующих в центральной части кристалла в плоскостях, перпендикулярных оси симметрии, показаны растягивающие напряжения, возникающие при описанном напряженном состоянии в направлении, параллельном оси структуры, и равные по величине сжимающим напряжениям, умноженным на коэффициент Пуассона. Эта картина распределения напряжений позволяет дать схему наиболее вероятного расположения трещин в кристалле, показанную на рис. 2-16. Большое число экспериментальных данных для описываемых структур указывает на то, что возникновение и распространение в них трещин происходит в соответствии с приведенной схемой: трещины возникают на поверхности кристалла вблизи от границы капли и распространяются сначала вглубь, а затем между переходами, так что одна из затвердевших капель вместе со слоем кремния некоторой толщины может даже полностью отколоться от остальной части кристалла. Если толщина кристалла мала, то иногда наблюдаются слу-

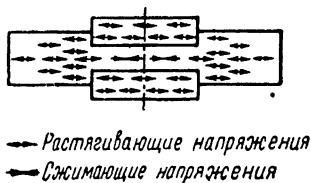


Рис. 2-14. Схема распределения напряжений после сплавления.



чаи, когда из кристалла выламываются сразу обе капли с центральной частью кристалла.

Возникновение трещин на поверхности связано с тем, что вблизи поверхностных неровностей имеет место концентрация напряжений, особенно резко выраженная у таких хрупких материалов, как кремний.

Экспериментально установлено, что прочность рассматриваемой структуры уменьшается, если возрастает диаметр капель (при условии, что этот диаметр



Рис. 2-15. Схема распределения растягивающих напряжений (непосредственных и индуцированных) после сплавления.

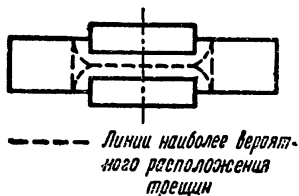


Рис. 2-16. Схема наиболее вероятного расположения трещин в кристалле кремния.

меньше диаметра кристалла), однако теоретического объяснения этому явлению до настоящего времени не дано.

На практике конфигурация из кристалла и затвердевших капель почти никогда не бывает симметричной; в случае транзисторов различаются довольно значительно диаметры и глубины сплавления эмиттерной и коллекторной электродных заготовок; в случае диодов не только геометрия, но и материалы электродных заготовок, электронно-дырочного перехода и невыпрямляющего контакта различны. Такое отсутствие симметрии приводит к возникновению изгибающих напряжений. Появление изгиба вызывает снижение растягивающих напряжений в одних местах кристалла и увеличение их в других местах, т. е., вообще говоря, снижает прочность структуры, причем иногда довольно значительно.

По этой причине, а также ввиду анизотропии кремния и концентрации напряжений вблизи неоднородностей и неровностей на его поверхности приведенная выше картина напряженного состояния, дан-

ная в работе [Л. 2-27], имеет лишь качественную ценность, однако она подтверждает интуитивные соображения о том, как меняется величина напряжений в кремнии в зависимости от ряда факторов. В соответствии с этой картиной напряжения в кристалле кремния прямо пропорциональны модулю Юнга кремния, различию в коэффициентах расширения кремния и электродного материала и перепаду температур от комнатной до точки затвердевания капли. Напряжения убывают с ростом толщины кристалла кремния и увеличиваются с ростом толщины электродной заготовки.

Различные исследователи применяют ряд приемов, направленных на снижение напряжений в кремнии и повышение прочности кремниевых сплавных структур. Одним из таких приемов является устранение электродного материала после сплавления. В принципе после получения рекристаллизованного слоя электродный материал может быть удален (это не скажется на электрических свойствах перехода), а контакт с рекристаллизированным слоем впоследствии может быть получен каким-либо методом, не приводящим к возникновению в кремнии значительных напряжений. Экспериментально для осуществления этого метода было использовано введение золота в жидкую каплю силумина с последующим выдуванием образовавшегося шлакообразного соединения газовой струей [Л. 2-30]. В другой работе при сплавлении с кремнием используются сплавы, богатые сурьмой, и после образования рекристаллизованного слоя создаются условия, в которых сурьма, ухудшающая механические свойства затвердевшей капли, испаряется из нее.

Замечено [Л. 2-27], что иногда после сплавления в кристалле кремния нет трещин, но они возникают после травления его поверхности. В этом случае целесообразно сравнить электродный материал с помощью травителя, не действующего на кремний, так, чтобы в кристалле были ликвидированы напряжения, после чего контакт к рекристаллизованному слою может быть создан методом, не приводящим к появлению в кремнии механических напряжений.

Другим методом, способствующим снижению механических напряжений в полупроводниковом мате-

риале, является введение специальных добавок в электродные материалы. Этот метод применялся рядом авторов как на германии, так и на кремнии [Л. 2-28; 2-29; 2-30; 2-31]. Цель введения этих добавок обычно состоит в том, чтобы снизить точку затвердевания электродного материала, снизить предел его упругости и улучшить пластичность, снизить усадку капли при ее затвердевании или, наконец, уменьшить коэффициент теплового расширения капли. Примером может являться введение свинца в сплав золото — сурьма [Л. 2-17].

Довольно успешно механические напряжения в кремнии могут быть снижены путем выбора соответствующего режима на втором из рассмотренных выше участков кривой охлаждения: от температуры затвердевания капли электродного материала до комнатной температуры. При этом может быть использовано просто медленное охлаждение или специальная выдержка при определенной температуре. Напряжения в электродном материале могут снижаться при этом благодаря тому, что при высоких температурах он обладает повышенной пластичностью.

Наиболее эффективный метод снятия механических напряжений при сплавлении с кремнием состоит в использовании специальных компенсирующих накладок из материалов с коэффициентом теплового расширения, близким по значению к коэффициенту теплового расширения кремния. В качестве такого материала может быть, в частности, взят сам кремний, если его удельное сопротивление достаточно низко [Л. 2-20]. Электродный материал при этом располагается между основным кристаллом кремния и накладкой.

Значение такой компенсирующей накладки вполне очевидно. Если для простоты считать, что коэффициенты расширения кремния и накладки совпадают, то в первом приближении (без учета изгиба) напряжения в кремнии снизятся во столько раз, во сколько суммарная толщина кристалла и накладки больше толщины кристалла (при условии, что размеры электродной заготовки сохранены). Учет изгиба дает для напряжения в кремнии несколько большую величину,

но тем не менее эффект будет все еще весьма значительным.

В табл. 2-2, взятой из работы [Л. 2-12], приведены свойства некоторых материалов, пригодных для применения в качестве компенсирующих накладок.

Таблица 2-2

Материал	Модуль упругости $10^6 \text{ кг/см}^2$	Коэффициент термического расширения, $10^{-6} \text{ } 1/^\circ\text{C}$	Теплопроводность, $\text{кал/сек}\cdot\text{см}\cdot^\circ\text{град}$
Молибден . . . . .	3	5,6	0,35
Ковар . . . . .	1,2	4,0 до $45^\circ\text{C}$ 5,0 при более высоких температурах	0,03
Цирконий . . . . .	0,66	5,0	0,04
Вольфрам . . . . .	3	4,3	0,48
Тантал . . . . .	1,62	6,5	0,13
Инвар . . . . .	1,26	2,7 до $200^\circ\text{C}$ 11,5 при $200\text{—}313^\circ\text{C}$ 15,5 при $315\text{—}425^\circ\text{C}$	0,025
Гиперник . . . . .	1,44	5,5 (В малом интервале температур)	0,029
Хром . . . . .	2,16	6,2	0,16

Помимо малого коэффициента теплового расширения, материал для компенсирующих накладок должен обладать еще рядом свойств: иметь достаточно большую теплопроводность и быть химически стойким, не создавать при сплавлении центров рекомбинации в кремнии, смачиваться электродным материалом и хорошо облуживаться или свариваться с помощью контактной электросварки (последнее в том случае, когда компенсирующая накладка не крепится к теплоотводящей части корпуса). Из приведенных в таблице материалов хром и цирконий не могут быть изготовлены в виде требуемых заготовок. Ковар, инвар и гиперник имеют слишком малую теплопроводность и могут быть использованы только для маломощных приборов.

Наилучшим материалом является вольфрам, однако он обрабатывается с большим трудом и довольно

дорог. Тантал также дорог. Другой его недостаток — так называемая «водородная болезнь». Молибден дешевле вольфрама и тантала, его легче обработать технически и он допускает термообработку в водороде при высокой температуре. Однако молибден менее стоек к химическим травителям, и при травлении переходов его надо защищать. И вольфрам, и тантал, и молибден практически пригодны для изготовления компенсирующих накладок.

Представляет интерес введение в электродный материал инертного наполнителя (например, порошка вольфрама или кварца) в таком количестве, чтобы понизить коэффициент расширения до величины, сравнимой с его значением для кремния. Метод предложен Тейлором, но на практике пока не применялся.

### ГЛАВА ТРЕТЬЯ

## МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА КРЕМНИИ. ДИФфуЗИЯ И ЭПИТАКСИАЛЬНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ

### 3-1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Диффузия может использоваться как один из методов создания электронно-дырочных переходов в полупроводнике. Переход создается за счет введения в полупроводник с помощью диффузии в твердом теле некоторого количества атомов примеси, изменяю-

щей тип проводимости на противоположный. В отличие от выращивания из расплава и сплавления этот метод не связан с изменением фазового состояния полупроводника.

Практически диффузию проводят, нагревая полупроводник в течение определенного времени в контакте с примесью, которая может находиться в газообразной, жидкой или твердой фазах. Атомы при-

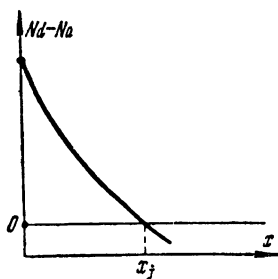


Рис. 3-1. Распределение концентрации продиффундировавшей примеси.

меси диффундируют в объем полупроводника; в результате устанавливается некоторое распределение концентрации примеси, которая убывает по мере проникновения в глубь полупроводника. Поверхность, где концентрация продиффундировавших примесных атомов, — например, акцепторов — равняется концентрации атомов, легирующих исходный полупроводник (в данном случае — доноров), является электронно-дырочным переходом (рис. 3-1).

В настоящей главе рассматриваются общие вопросы диффузии в полупроводниках, особенности различных способов создания диффузионных переходов в кремнии, методы исследования диффузионных слоев и экспериментальные данные по диффузии доноров и акцепторов в кремнии.

### 3-2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Диффузия — осуществляемый за счет хаотического движения атомов процесс переноса вещества, вызванный наличием градиента концентрации вещества и приводящий к уменьшению этого градиента.

Диффузия может происходить в газах, жидкостях и в твердых телах, причем в последнем случае перенос вещества происходит с наименьшей скоростью, так как в твердом теле частицы наиболее прочно связаны друг с другом.

Если считать, что перенос вещества определяется только градиентом концентрации, то для случая изменения концентрации вещества лишь в одном направлении поток диффундирующего вещества в точке  $x$  в момент времени  $t$  связан с градиентом концентрации в этой точке соотношением

$$F(x, t) = -D \frac{\partial N(x, t)}{\partial x}, \quad (3-1)$$

где  $F$  — поток диффундирующего вещества, т. е. количество вещества, проходящего за единицу времени через единицу площади сечения, перпендикулярного направлению перемещения вещества;

$D$  — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии;

$\partial N / \partial x$  — градиент концентрации.

Вторым соотношением, связывающим поток и концентрацию вещества, является уравнение непрерывности, которое в одномерном случае записывается в виде

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0. \quad (3-2)$$

С его помощью из уравнения (3-1) можно получить:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2}, \quad (3-3)$$

называемое уравнением диффузии. Надо подчеркнуть, что уравнение диффузии имеет вид (3-3) только при условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего вещества.

Приведем кратко вывод выражения для коэффициента диффузии, позволяющий выяснить связь коэффициента диффузии с температурой. Для этого рассмотрим в кристалле, содержащем атомы примеси, плоскость, расположенную посередине между соседними атомными слоями (рис. 3-2). Пусть координаты этих слоев будут соответственно  $-a/2$  и  $a/2$ , где  $a$  — расстояние между соседними слоями, и пусть концентрация атомов примеси меняется только в направлении, перпендикулярном рассматриваемой плоскости. Напишем выражение для потока атомов примеси через площадку рассматриваемой плоскости, равную по величине  $1 \text{ см}^2$ . Полное

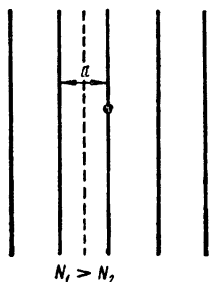


Рис. 3-2. К выводу уравнения диффузии.

число атомов примеси, прошедших через площадку за единицу времени, будет равно разности между числом атомов, перешедших из первого слоя во второй, и числом атомов, перешедших в обратном направлении. Обозначим через  $N_1$  и  $N_2$  числа атомов примеси в первом и втором слоях. Тогда

$$N_1 = aN_{x=-a/2} \text{ и } N_2 = aN_{x=a/2}.$$

Здесь  $a$  — объем моноатомного слоя площадью  $1 \text{ см}^2$ ,

а  $N(x)$  — концентрация в плоскости, имеющей координату  $x$ . Поток из первого слоя во второй будет равен:

$$F_1 = \frac{1}{n} \frac{a}{\tau} N_{(x = -a/2)},$$

где  $\tau$ , как мы отмечали, есть среднее время между переходами атома примеси из одного узла решетки в соседний, а  $1/\tau$  — вероятность перехода атома примеси в соседний узел за единицу времени. Множитель  $1/n$  (где  $n$  — небольшое целое число) учитывает тот факт, что переходы атома в любой из соседних узлов равновероятны, а нас интересует только соседние с атомами примеси узлы, расположенные во втором слое.

Соответственно поток из второго слоя будет равен:

$$F_2 = \frac{1}{n} \frac{a}{\tau} N_{(x = a/2)},$$

а суммарный поток

$$F = F_1 - F_2 = \frac{1}{n} \frac{a}{\tau} [N_{(x = -a/2)} - N_{(x = a/2)}]$$

Вследствие малости расстояния между слоями мы можем заменить выражение в квадратных скобках на  $a \cdot \frac{\partial N}{\partial x}$ , откуда

$$F = - \frac{a^2}{n\tau} \cdot \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (3-4)$$

Сравнивая это выражение с (3-1), получим:

$$D = \frac{a^2}{n\tau}. \quad (3-5)$$

Отсюда видно, что величина коэффициента диффузии обратно пропорциональна значению  $\tau$ , т. е. зависит от температуры, как  $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ .

Интересно связать коэффициент диффузии с такой характеристикой твердого тела, как температура



плавления. Известно, что плавление наступает в том случае, когда средняя амплитуда колебаний атомов достигает определенного значения (обозначим его  $r_s$ ), при котором решетка перестает существовать [Л. 3-2]. С другой стороны, для осуществления процесса диффузии атом должен «раскачиваться» до некоторой амплитуды  $r_0$ , связанной с  $r_s$  простым соотношением

$$r_0 = br_s, \quad (3-6)$$

где  $b$  — коэффициент пропорциональности; для различных веществ значения  $b$  примерно равны. В итоге можно показать [Л. 3-2], что справедливо соотношение

$$D = D_0 e^{-3br_s T_s / r}, \quad (3-7)$$

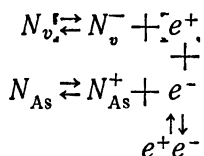
где  $T_s$  — температура плавления.

При рассмотрении зависимости коэффициента диффузии  $D$  от концентрации примеси необходимо остановиться на особенностях диффузии в полупроводниках и, в частности, в кремнии. Эти особенности связаны с электрической активностью диффундирующих атомов примеси. Практически все доноры и акцепторы в полупроводниках находятся в ионизированном состоянии, и это обстоятельство не может не отразиться на процессе диффузии. Оценка влияния электрической активности диффузанта на коэффициент диффузии может быть дана, исходя из следующих соображений.

При рассмотрении принципов диффузии мы исходили из наличия в решетке вакансий, не учитывая того, что вакансии могут быть заряжены, т. е. являться донорами или акцепторами. В работе [Л. 3-3] было показано, что вакансии в германии действуют как акцепторы. Такие отрицательно заряженные вакансии будут в силу кулоновского взаимодействия притягивать положительные атомы доноров, увеличивая тем самым эффективную скорость их диффузии, и отталкивать отрицательные ионы-акцепторы, тормозя их продвижение.

В работе [Л. 3-4] рассматривался германий, сильно легированный каким-либо донорным элементом — например, мышьяком — с определенной плотностью ва-

кансий ( $N_v$ ). При этом должно выполняться следующее равновесие:



Отсюда следует, что введение мышьяка приведет к сдвигу вертикального равновесия в сторону уменьшения концентрации дырок  $|e^+|$ . В результате равновесие сдвинется вправо, т. е. увеличится концентрация заряженных вакансий  $N_v^-$ . Точно так же добавление акцепторов уменьшает концентрацию заряженных вакансий. Это изменение числа заряженных вакансий должно влиять на процесс диффузии таким образом, что самодиффузия ускорится в германии  $n$ -типа и замедлится в германии  $p$ -типа. Экспериментальное подтверждение этого вывода свидетельствует, что предположения о роли вакансий в механизме диффузии справедливы.

Следует отметить [Л. 3-4], что изменение концентрации примеси доноров или акцепторов вызовет существенное изменение плотности вакансий только в том случае, если концентрация примеси превышает при данной температуре собственную концентрацию электронов или дырок в исходном материале. Поэтому проверка описанного механизма была поставлена на сильно легированных образцах германия.

Для кремния наблюдается обратная картина: акцепторы диффундируют быстрее, чем доноры. Удовлетворительного объяснения этому факту до настоящего времени не найдено. Можно было бы предположить, что в кремнии вакансии являются донорами. Отмечалось [Л. 3-5], что коэффициент диффузии индия в сильно легированном ( $2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) дырочном кремнии увеличивается в 6 раз, а в сильно легированном ( $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) электронном кремнии уменьшается на 50% по сравнению с коэффициентом диффузии в собственном материале. Однако детальных исследований на сильно легированном кремнии не проводилось, так что знак заряда вакансий в кремнии остается невыясненным.

При условии высокой концентрации диффундирующей ионизированной примеси коэффициент диффузии растет за счет возникновения в полупроводнике электрических полей. Образование поля связано с тем фактом, что свободные дырки (в случае диффузии акцепторной примеси) или электроны (для донорной примеси) диффундируют гораздо быстрее соответствующих примесных ионов. В результате разделения зарядов возникает электрическое поле. Величина напряженности поля может быть определена из рассмотрения выражений для двух токов — дырок  $I_p$  и ионов  $I_a$  (рассматривается случай диффузии акцепторной примеси):

$$I_p = -qD_p \frac{\partial p}{\partial x} + q\mu_p pE; \quad (3-5)$$

$$I_a = -qD_a \frac{\partial N_a}{\partial x} - q\mu_a N_a E, \quad (3-6)$$

где  $p$  — плотность дырок;

$N_a$  — плотность акцептора;

$\mu_p$  — подвижность дырок и

$\mu_a$  — подвижность акцепторов.

Учитывая, что в легированном полупроводнике  $p$ -типа

$$p = N_a + n \quad (3-7)$$

и, кроме того,

$$np = n_i^2, \quad (3-8)$$

определим из (3-5) и (3-6) величину  $E$ ; поскольку в нашем случае

$$n_i \ll N_a \text{ и } D_a \ll D_p, \quad (3-9)$$

получим:

$$E = \frac{kT}{qN_a} \cdot \frac{\partial N_a}{\partial x}. \quad (3-10)$$

Подставив (3-10) в уравнение (3-5) или (3-6), мы получим коэффициент диффузии при наличии поля: [Л. 3-6]

$$D = 2D_i,$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии, не зависящий от поля.

Отсюда следует, что, как и в предыдущем случае (при рассмотрении связи с вакансиями), коэффициент  $D$  становится зависимым от концентрации диффундирующей примеси только тогда, когда ее концентрация превосходит собственную концентрацию носителей в материале (при температуре диффузии).

Для решения уравнения (3-3) в общем виде необходимо знание начальных и граничных условий. В случае бесконечного твердого тела и начального распределения концентрации диффундирующей примеси  $N(x, 0) = f(x)$  общее решение имеет вид [Л. 3-7]:

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \exp \left[ -\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx'. \quad (3-12)$$

Весьма часто при расчете распределения концентрации примеси в диффузионных слоях приходится решать одномерную задачу диффузии примеси в полубесконечный полупроводник. Непосредственно использовать общее решение (3-12) в этих случаях мы не имеем права. Однако мы можем решать задачу для всего пространства, считая, что в области отрицательных значений  $x$  начальное распределение задается в виде функции  $f(-x')$ , симметричной распределению для значений  $x > 0$  относительно плоскости  $x=0$ . Тогда общее решение примет вид:

$$N = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(-x') \exp \left[ -\frac{(x+x')^2}{4Dt} \right] dx' + \\ + f(x') \exp \left[ -\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx'; \quad (3-13)$$

это выражение состоит из двух равных частей, получаемых в результате интегрирования от  $-\infty$  до 0 и от 0 до  $\infty$ , так что его можно записать в виде

$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} f(x') \exp \left[ -\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx'. \quad (3-14)$$

Нетрудно убедиться (рис. 3-3), что решения (3-12) и (3-14), полученные для бесконечного твердого тела, пригодны для описания диффузии в полубесконечное твердое тело или из него.

Выражения (3-12) и (3-14) описывают распределение концентрации продиффундировавшего вещества в пространстве в момент времени  $t$ .

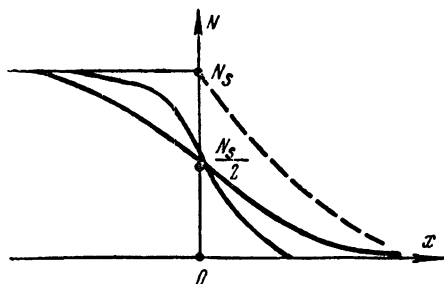


Рис. 3-3. Профиль концентрации примеси для случая бесконечного источника.

Рассмотрим некоторые частные случаи, имеющие практическое значение для исследования процессов диффузии в полупроводниках. С точки зрения математической обработки, одним из наиболее простых является случай, когда в объеме полупроводника создан каким-либо способом скачок концентрации примеси, т. е. в определенной плоскости  $x=0$  имеет место резкое изменение концентрации примеси от некоторого значения  $N_s$  до другого значения (рис. 3-3). Если концентрация примеси изменяется от  $N_s$  до 0, начальные условия мы можем записать в виде

$$\text{для } t=0 \begin{cases} N(x, t) = N_s & \text{для } x < 0; \\ N(x, t) = 0 & \text{для } x > 0. \end{cases} \quad (3-15)$$

Если концентрация справа от  $x=0$  не равна в начальный момент нулю, то, обозначив через  $N_s$  разность между концентрациями в областях, расположенных слева и справа от  $x=0$ , мы можем решать

уравнения с теми же начальными условиями. Для этих условий решение справа от  $x=0$  имеет вид:

$$N(x, t) = \frac{N_s}{2} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right) = \\ = \frac{N_s}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{N_s}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3-16)$$

где  $\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$  — интеграл ошибок Гаусса.

Согласно выражению (3-16), концентрация в граничной плоскости  $x=0$  остается во время диффузионного процесса постоянной и равной  $N_s/2$ . Кривая, описывающая в каждый момент времени распределение концентраций слева от  $x=0$ , симметрична с кривой (3-16) относительно точки  $N_s/2$ , так что количество примеси во всем теле остается все время постоянным.

Если мы выделим плоскость, параллельную граничной и характеризуемую некоторой концентрацией  $N_1$ , то в процессе диффузии эта плоскость будет перемещаться относительно граничной. Из условия

$$N_1 = \frac{N_s}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const.} \quad (3-17)$$

мы можем найти связь между координатой этой плоскости и временем диффузии:

$$x = \text{const} \sqrt{t}; \quad x^2 = \text{const} t. \quad (3-18)$$

Таким образом, в процессе диффузии смещение плоскости с заданной концентрацией пропорционально  $\sqrt{t}$ . Эта зависимость, называемая параболическим временным законом, часто используется при исследовании диффузионных процессов.

Важное практическое значение имеет случай, когда на границе полубесконечного кристалла (в точке  $x=0$ ) концентрация диффундирующей примеси не зависит от времени. При этом граничные условия имеют вид:

$$N = N_s \text{ при } x=0 \text{ для всех } t, \quad (3-19)$$

а начальные условия:

$$N=0 \text{ при } x>0 \text{ и } t=0. \quad (3-20)$$

Решение при этих условиях имеет тот же вид, что и в предыдущем случае, только концентрация в плоскости  $x=0$  равна  $N_s$ , а не  $N_s/2$ , т. е.

$$N = N_s \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right). \quad (3-21)$$

Решения (4-16) и (4-21) могут быть также представлены в виде ряда

$$N = N_s \left[ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{3.1! (2 \sqrt{Dt})^3} + \frac{x^5}{5.2! (2 \sqrt{Dt})^5} \dots \right\} \right] \quad (3-22)$$

Мы рассмотрели, какой вид имеют решения уравнения диффузии в случае источника с постоянной концентрацией, расположенного внутри полупроводника или на его поверхности, и в случае диффузии из полупроводника примеси, распределенной в нем равномерно. При рассмотрении диффузии из источника с постоянной концентрацией мы не налагали никаких ограничений на величину потока диффундирующей примеси через плоскость  $x=0$ . На практике, однако, встречается случай, когда плоскость  $x=0$  является непроницаемой и поток примеси через нее в любой момент времени отсутствует. В этом случае граничное условие записывается в виде

$$\left. \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3-23)$$

для любого момента времени. Диффундирующее вещество при этом находится в объеме непосредственно под плоскостью  $x=0$ , и его количество  $Q$  ограничено (поскольку мы считаем, что плоскость  $x=0$  абсолютно непроницаема, источник  $Q$  не может пополняться извне).

Решение для такого случая ограниченного источника в твердом теле, представляющем собой бесконечное полупространство, может быть получено из общего выражения (3-16) в предположении, что

всюду между плоскостями  $x = -h/2$  и  $x = +h/2$  начальная концентрация постоянна и равна  $N_s$  (рис. 3-4):

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} N_s \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx'. \quad (3-24)$$

Если  $hN_s$  остается постоянным и равным  $Q$ , причем  $h \rightarrow 0$  то, как легко показать, решение выражается распределением Гаусса:

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3-25)$$

Для ограниченного источника  $Q$ , расположенного в плоскости  $x=0$  полубесконечного твердого тела, являющейся абсолютно непроницаемой, решение имеет вид:

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3-26)$$

Мы рассмотрели два случая, при которых поток атомов примеси через поверхность задается условием постоянства концентрации в точке  $x=0$  или отсутствует.

На практике, однако, часто приходится иметь дело с более общими условиями, налагаемыми на поток примеси через поверхность. При этом концентрация примеси на поверхности достигает равновесного значения не мгновенно, а постепенно, в течение некоторого времени. Подобное явление можно объяснить тем, что на поверхности идут какие-то процессы, ограничивающие скорость прохождения примеси через поверхность. Рассмотрим несколько подробнее процесс прохождения примесных атомов через поверхность (см. [Л. 3-8, 3-9]).

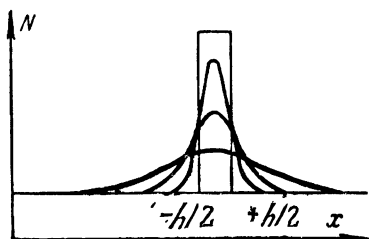


Рис. 3-4. Профиль концентрации примеси для случая ограниченного источника.



Пусть имеется система, состоящая из полупроводника, легированного примесью до определенного уровня  $N_0$ , и окружающей среды, в которой находится та же примесь в газообразном состоянии с концентрацией  $N_r$ . Очевидно, что поток атомов, выходящих из полупроводника, будет пропорционален концентрации  $N_0$ , и мы можем записать:

$$F_{\text{вых}} = KN_0, \quad (3-27)$$

где коэффициент  $K$  имеет размерность скорости и характеризует ограничение скорости удаления атомов из твердого тела. С другой стороны, существует поток атомов примеси внутрь полупроводника. Атом примеси, ударившийся о поверхность, имеет некоторую вероятность  $S$  войти в полупроводник; величина  $S$  называется коэффициентом «прилипания». Количество атомов, входящих в полупроводник на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за  $1 \text{ сек}$ , равно:

$$F_{\text{вх}} = N_r S \frac{\bar{v}}{4}, \quad (3-28)$$

где  $\bar{v}$  — средняя тепловая скорость атомов.

В равновесном состоянии оба потока равны:

$$N_r S \cdot \bar{v}/4 = N_0 K. \quad (3-29)$$

Как мы уже отмечали, в реальных случаях равновесная концентрация на поверхности  $N_0$  мгновенно не достигается. Если на поверхности имеется некоторая концентрация  $N(0, t)$ , то поток изнутри

$$F_{\text{вых}} = N(0, t) K. \quad (3-30)$$

Очевидно, что этот поток отличается от потока внутрь и неравновесное состояние характеризуется некоторым результирующим потоком примеси:

$$F = F_{\text{вх}} - F_{\text{вых}} = N_r S \frac{\bar{v}}{4} - N(0, t) K. \quad (3-31)$$

Подставив в (3-31) выражение (3-29), мы получим:

$$F = N_0 K - N(0, t) K = K[N_0 - N(0, t)]. \quad (3-32)$$

Из (3-32) видно, что суммарный поток примеси пропорционален разности между неравновесной и равно-

весной концентрациями примеси. Этот поток должен порождать точно такой же диффузионный поток примеси внутри кристалла, т. е. мы можем записать условие непрерывности:

$$K [N_0 - N(0, t)] = -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (3-33)$$

Граничные условия для диффузии из источников с постоянной концентрацией (3-15) и из ограниченного источника (3-23) могут быть получены из более общего условия (3-33) в предельных случаях  $K \rightarrow \infty$  (постоянная концентрация на поверхности) и  $K \rightarrow 0$  (ограниченный источник).

Рассмотрим некоторые решения уравнения диффузии с граничными условиями (3-33):

а) Равновесная поверхностная концентрация  $N = N_s$ ; начальная концентрация в объеме  $N_0 = 0$  (эквивалентно случаю источника постоянной поверхностной концентрации). Окончательное решение имеет вид [Л. 3-8]

$$N = N_s \left[ \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \exp \left( \frac{xK}{D} + \frac{K^2 t}{D} \right) \operatorname{erfc} \left\{ K \left( \frac{t}{D} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right]. \quad (3-34)$$

Перейдем для удобства к безразмерным переменным:

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}; \quad z = K\sqrt{\frac{t}{D}}$$

и получим:

$$N = N_s [\operatorname{erfc} y - \exp(2yz + z^2) \operatorname{erfc}(y + z)] = N_s f_1(y, z). \quad (3-35)$$

Мы видим, что, помимо обычной переменной  $y$ , у нас появилась в решении переменная  $z$ , не зависящая от расстояния, связанная с поверхностными ограничениями потока примеси. При  $z \rightarrow \infty$  ( $K \rightarrow \infty$  или  $t \rightarrow \infty$ ) решение (3-35) приближается к распределению  $\operatorname{erfc}$  (что соответствует рассмотренному выше решению) (3-16).

При  $z \rightarrow 0$  распределение описывается выражением

$$N = N_s 2z \int_y^{\infty} \operatorname{erfc} \xi d\xi, \quad (3-36)$$

соответствующим постоянному потоку  $N_s K$  через поверхность. Поверхностная концентрация для такого распределения равна:

$$N(0, t) = N_s \frac{2z}{\sqrt{\pi}}. \quad (3-37)$$

б) Равновесная поверхностная концентрация  $N_s = 0$ ; начальная концентрация примеси в объеме равна  $\bar{N}_0$  (эквивалентно случаю обратной диффузии):

$$N = N_0 [1 - f_1(y, z)] = N_0 f_2(y, z). \quad (3-38)$$

в) Равновесная поверхностная концентрация  $N_s = 0$ ; на поверхности ограниченный источник, равный  $\bar{N}_s$  (эквивалентно случаю распределения Гаусса):

$$\begin{aligned} N &= \frac{\bar{N}_s}{\sqrt{4Dt}} \exp(-y^2) \{1 - z\sqrt{\pi} \exp[(y+z)^2] \operatorname{erfc}(y+z)\} = \\ &= \frac{\bar{N}_s}{\sqrt{\pi Dt}} f_3(y, z). \end{aligned} \quad (3-39)$$

При  $z \rightarrow 0$  ( $K \rightarrow 0$ ) функция (3-39) приближается к распределению Гаусса. При конечной величине  $K$  функция имеет максимум.

При высоких температурах, необходимых для процессов диффузии, может наблюдаться испарение полупроводника [Л. 3-10]. В результате поверхность будет перемещаться с некоторой скоростью за счет удаления внешних слоев. В этих условиях через определенное время диффузионное распределение практически достигает стационарного значения, при котором поверхностная концентрация перестает меняться во времени. Отметим, что в последнем случае поверхностная концентрация не равна равновесной поверхностной концентрации. Если в процессе диффузии имеет место испарение поверхностных слоев полупроводника со скоростью  $v$ , граничные условия, необходимые для

решения уравнения (3-3), могут быть записаны в виде

$$\left. \begin{aligned} N=0 & \text{ для } t=0, x>0; \\ N=N_s & \text{ для } x=vt, \end{aligned} \right\} \quad (3-40)$$

где  $x=vt$  есть уравнение движения плоской поверхности раздела. Мы видим, что в данный момент времени решение будет определяться двумя связанными между собой переменными  $x$  и  $v$ . Удобно ввести новую переменную  $\xi=x-vt$ , равную расстоянию от движущейся поверхности. Тогда уравнение (3-3) преобразуется к виду

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial \xi^2} + v \frac{\partial N}{\partial \xi} = \frac{\partial N}{\partial t} \quad (3-41)$$

и граничные условия запишутся как

$$\left. \begin{aligned} N=0 & \text{ для } t=0; \xi>0; \\ N=N_s & \text{ для } \xi=0. \end{aligned} \right\} \quad (3-42)$$

Для наиболее простого случая, когда поток примеси отсутствует, т. е. достигнуто стационарное состояние процесса, решение уравнения примет вид

$$N=N_s \exp \left[ -\left( \frac{v}{D} \right) \xi \right]. \quad (3-43)$$

Решение уравнения (3-41) для нестационарного случая приведено в работе [Л. 3-11], где показано, что стационарное распределение концентрации практически достигается для  $t > \frac{D}{v^2}$ .

Рассмотренные частные случаи распределений, полученных в результате диффузии, сравниваются на графике (рис. 3-5). На рис. 3-5 построены зависимости  $N/N_s$  от расстояния  $x$ , нормализованного таким образом, чтобы все кривые совпали для значения  $\frac{N}{N_s} = 10^{-3}$ . Заслу-

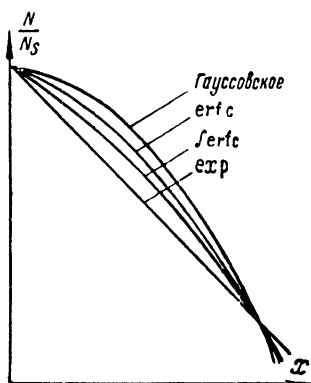


Рис. 3-5. Сравнение основных профилей концентрации примесей.

максимального ограничения скорости диффузии (3-36) близка по форме к зависимости для случая отсутствия каких-либо ограничений. Отсюда делается вывод [Л. 3-6] о незначительном влиянии поверхностных ограничений на форму распределения для случая постоянного источника.

### 3.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ

Экспериментальное исследование диффузионных слоев играет важную роль как при изучении диффузии различных элементов в полупроводниках, так и в процессах конструирования и производства полупроводниковых приборов. Технолог, создающий полупроводниковые приборы, использует методы исследования диффузионных слоев для решения следующих задач:

- а) получение диффузионных слоев с заданными свойствами;
- б) расчет параметров и характеристик прибора по параметрам диффузионного слоя (или слоев);
- в) контроль производства, повышение воспроизводимости параметров прибора.

Различные методы исследования диффузионных слоев позволяют найти полностью распределение продифундировавшей примеси в полупроводнике или получить важнейшие характеристики этого распределения (концентрацию примеси на поверхности, общее количество продифундировавшей примеси, глубину, на которой образуется диффузионный переход в полупроводнике). При исследовании диффузии различных элементов в полупроводнике основная задача заключается в определении коэффициента диффузии и его зависимости от температуры, концентрации диффундирующей примеси, наличия других примесей и т. д.

Величину коэффициента диффузии можно определить, если найденную экспериментально зависимость между концентрацией продифундировавшей примеси и расстоянием от поверхности образца сравнить с теоретической зависимостью  $N=f(x)$ , полученной при решении уравнения диффузии для заданных граничных и начальных условий. Например, если мы проводим

процесс диффузии из источника с постоянной поверхностной концентрацией, распределение концентрации примеси должно описываться выражением

$$N(x, t) = N_s \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (3-44)$$

Дифференцируя это выражение по  $x$ ,

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial x} = -\frac{N_s}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3-45)$$

и логарифмируя обе части, получим:

$$\ln\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) = \ln \frac{N_s}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt}. \quad (3-47)$$

Обычно на оси ординат откладывают значения  $\ln\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)$ , найденные графически из экспериментально определенных значений  $N$ , а на оси абсцисс соответствующие им значения  $x^2$ . Если график зависимости (3-47) будет иметь вид прямой, наклоненной к оси абсцисс под углом  $\alpha$ , то коэффициент диффузии  $D$ , соответствующий данной температуре диффузии, находится из соотношения

$$D = \frac{1}{4t \cdot \operatorname{tg} \alpha} \quad (3-48)$$

Проделав подобный эксперимент для различных температур диффузии, мы можем найти зависимость  $D = f(T)$ . Построив график, на котором по оси абсцисс отложены величины  $\ln D$ , а по оси ординат — величины  $1/T$ , по углу наклона графика к оси абсцисс  $\beta$  можно определить величину энергии активации  $\Delta E$ . Действительно, если  $D$  зависит от температуры по закону  $D = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ , то

$$\ln D - \ln D_0 = -\frac{\Delta E}{kT},$$

тангенс угла наклона

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta E}{k} \text{ и } \Delta E = k \operatorname{tg} \beta.$$

Из пересечения прямой с осью ординат определяется значение  $D_0$ .

Перейдем к рассмотрению различных экспериментальных методов, с помощью которых может быть найдено распределение примеси после диффузии ее в образец. Все эти методы связаны с последовательным снятием слоев образца: тонкие слои полупроводникового материала, в который была проведена диффузия примеси, сошлифовываются или стравливаются, и измеряется концентрация примеси в каждом слое или изменение количества примеси в образце после снятия очередного слоя. Определение концентрации примеси производится либо с помощью радиоактивных изотопов, либо с помощью измерения электрического сопротивления диффузионного слоя.

Метод измерения концентрации примеси, основанный на использовании радиоактивных изотопов, заключается в следующем. В полупроводник проводится диффузия радиоактивного изотопа исследуемого элемента, после чего последовательно снимаются тонкие слои материала и измеряется их радиоактивность. Можно также измерять радиоактивность образца до и после снятия очередного слоя; подобный метод дает аналогичные результаты, но характеризуется меньшей чувствительностью. Обычно слой сошлифовывают с поверхности образца наждачной бумагой и измеряют активность бумаги. В случае необходимости снятия слоев малой толщины может быть применен метод электрополировки образца и электролитического выделения изотопа [Л. 3-12].

Если можно считать, что период полураспада диффундирующей примеси достаточно велик и если можно пренебречь поглощением излучения в самом слое, то погрешности метода измерения активности снятых слоев будут определяться ошибками при подсчете активности и точностью определения толщины снятого слоя. Достоинством метода измерения активности снятых слоев является то обстоятельство, что с его помощью можно определить непосредственно концентрацию примеси в полупроводнике. Не всегда, однако, в нашем распоряжении имеется радиоактивный изотоп с достаточно большим полупериодом распада. Например, при исследовании диффузии в полупроводник акцепторных примесей, галлий и индий могут быть изучены с помощью метода измерения активности

слоев, в то время как алюминий и бор не имеют подходящего изотопа: наибольшие периоды полураспада  $B^8$ —0,61 сек и  $Al^{29}$ —6,7 мин [Л. 3-13]. Это, естественно, ограничивает возможность использования метода.

У большинства примесей в полупроводниках все атомы ионизированы уже при комнатной температуре. Это обстоятельство позволяет определять распределение концентрации примеси, измеряя электрическую проводимость образцов с диффузионными слоями. Точно так же, как и при использовании радиоактивных изотопов, в этих методах снимаются тонкие слои полупроводникового образца, в который (или из которого) прошла диффузия примеси. После каждого снятия слоя измеряется поперечная проводимость образца, которую мы можем считать равной:

$$g(x) = q \int_x^{x_j} \mu(N_x) [N(x) - N_0(x)] dx, \quad (3-49)$$

здесь  $x_j$  — расстояние от поверхности образца до электронно-дырочного перехода;

$N(x)$  — концентрация ионизированных атомов продиффундировавшей примеси;

$N_0(x)$  — концентрация атомов примеси в исходном кристалле полупроводника (в данном случае примеси создают разный тип проводимости);

$\mu(N_x)$  — подвижность основных носителей тока, зависящая от концентрации.

Применение этих методов возможно в тех случаях, когда весь ток практически протекает через диффузионный слой. Это условие может быть осуществлено, если на границе диффузионного слоя и исходного материала образуется электронно-дырочный переход, на который подано запирающее напряжение, или если удельное сопротивление исходного материала достаточно велико.

Величина поперечной проводимости может быть измерена с помощью четырех зондов, расположенных на равном расстоянии друг от друга [Л. 3-14] (рис. 3-6). Через два крайних зонда задается определенный ток  $I$ , два средних зонда служат для измере-



ния падения напряжения  $V$ , создающегося при протекании тока  $I$ .

В работе [Л. 3-14] показано, что падение напряжения между средними зондами равно:

$$V = \frac{I}{g \cdot \pi} \ln 2, \quad (3-50)$$

где  $g$  — проводимость слоя, имеющего размеры  $1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$  в направлении, параллельном его поверхности. Выражение (3-50) справедливо, если можно пренебречь краевыми эффектами (т. е. принять, что поверхность диффузионного слоя достаточно протяжен-

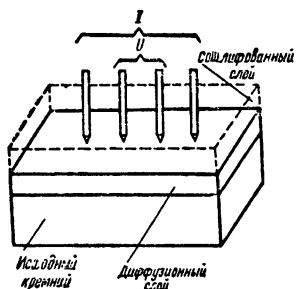


Рис. 3-6. Измерение поперечной проводимости 4-зондовым методом.

на) и считать, что между средними зондами линии тока проходят параллельно поверхности образца (т. е. что расстояние между зондами много больше толщины диффузионного слоя). Отсюда

$$g = \frac{I}{V} \frac{\ln 2}{\pi} = \frac{1}{4,53} \frac{I}{V} \quad (3-51)$$

В той же работе [Л. 3-14] проведен расчет величины  $\sigma_z$  для случаев, когда размеры образца сравнимы с расстоянием между зондами. При измере-

ниях поперечной проводимости 4-зондовым методом возникают трудности, связанные с большим падением напряжения на точечных контактах. За счет этого падения снижается чувствительность метода. Задача получения удовлетворительного контакта зондов с поверхностью полупроводника достаточно сложна; обычно требуется специальная обработка поверхности (например, грубая шлифовка), ограничивающая применение метода измерением диффузионных слоев достаточно большой глубины, частая перестановка зондов, прижатие их с помощью грузов и т. д.

Более высокая точность измерений распределения концентрации в диффузионных слоях может быть получена с помощью метода, называемого методом омических контактов [Л. 3-15]. На концах прямоугольного образца на всю глубину диффузионного слоя вплавля-

ются электроды в виде полосок из материала, образующего омический контакт со слоем и электронно-дырочный переход с остальной частью образца.

Через контакты пропускают постоянный ток по диффузионному слою и, измерив падение напряжения между контактами, находят поперечную проводимость. Поскольку поверхность образца при измерении методом омических контактов не должна быть грубо отшлифована, появляется возможность измерения распределения концентрации в диффузионных слоях, имеющих очень малую глубину. В [Л. 4-15] описана методика измерений на кремнии. Вырезался образец размерами  $10 \times 20 \times 1$  мм, поверхность образца тщательно полировалась, так что глубина нарушенного слоя составляла в среднем 0,3 мк. После того как была проведена диффузия и вплавлены контакты, образец монтировался на основании оптиметра — прибора, с помощью которого определялось изменение толщины образца после удаления слоев. Прецизионной полировкой или травлением (в последнем случае контакты защищались от воздействия травителя) снимались слои толщиной 0,25—0,5 мк.

При измерении поперечной проводимости 4-зондовым методом или методом омических контактов разностная концентрация примеси  $\bar{N}_0(x)$  в слое толщиной  $\Delta x$ , расположенном на расстоянии  $x$  от поверхности образца, определяется выражениями:

4-зондовый метод:

$$\begin{aligned} \bar{N}(x) &= N(x) - N_0(x) = \\ &= \frac{1}{4,53q\mu (\bar{N}_x) \Delta x} \left[ \frac{I(x)}{V(x)} - \frac{I(x + \Delta x)}{V(x + \Delta x)} \right] = \frac{1}{4,53q\mu} \sigma(x); \quad (3-52) \end{aligned}$$

метод омических контактов:

$$\begin{aligned} \bar{N}(x) &= N(x) - N_0(x) = \\ &= \frac{1}{q\mu (\bar{N}_x) \Delta x} \left[ \frac{I(x)}{V(x)} - \frac{I(x + \Delta x)}{V(x + \Delta x)} \right] = \frac{1}{q\mu} \sigma(x). \quad (3-53) \end{aligned}$$

В выражения (3-52) и (3-53), описывающие распределение концентрации примеси, входит функция  $\mu = f(N_x)$ . Зависимость подвижности носителей от концентрации примеси исследовалась в ряде работ

[Л. 3-16, 3-17, 3-18]. В работе [Л. 3-16] экспериментально определялось значение эффективной подвижности

$$\mu' = \frac{1}{q\rho N},$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\rho$  — удельное сопротивление,  $N$  — концентрация примеси. Подвижность  $\mu'$  названа эффективной, так как концентрация примеси определялась с помощью радиоактивных изотопов и в случае больших значений  $N$  не совпадает с концентрацией электрически активных (ионизированных) атомов примеси. Результаты измерений довольно хорошо описываются выражениями

$$\mu'_n = 300(19 - \lg N) \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек для } 10^{16} < N < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3};$$

$$\mu'_n = 80 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек для } 5 \cdot 10^{18} < N < 10^{20} \text{ см}^{-3};$$

$$\mu'_p = 180(18,2 - \lg N) \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек для } 10^{16} < N < 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3};$$

$$\mu'_p = 40 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек для } 8 \cdot 10^{17} < N < 10^{20} \text{ см}^{-3}.$$

Зная зависимость  $\mu = f(N)$ , мы можем определить зависимость  $\mu = \varphi(\sigma)$  и найти, исходя из экспериментально определенной зависимости  $\sigma(x)$ , зависимость концентрации продиффундировавшей примеси  $N(x)$  от расстояния.

На практике часто не требуется знать всего распределения примеси в диффузионном слое, а достаточно бывает знать только его характерные точки: поверхностную концентрацию  $N_s = N_{x=0}$  и глубину, на которой образуется переход в полупроводнике, т. е. точку  $x_j$ , в которой  $N(x) = N_0$ , где  $N_0$  — концентрация примеси противоположного знака в исходном кристалле.

Рассмотрим методы определения глубины расположения перехода.

Наиболее распространенным методом определения глубины расположения электронно-дырочного перехода является метод косого шлифа [Л. 3-19], заключающийся в сошлифовке диффузионного слоя под небольшим углом  $\alpha$  к поверхности (рис. 3-7). Передвигая точечный зонд по поверхности шлифа, определяют электрические характеристики точечного контакта в различных участках этой поверхности. При этом расстоя-

ние  $d$  по косому шлифу от границы раздела  $A—A$  до места нахождения перехода  $B—B$  связано с  $x_j$  отношением

$$d = x_j / \operatorname{tg} \alpha. \quad (3-54)$$

Измерение угла наклона  $\alpha$  производят обычно с помощью двойного микроскопа (типа МИС-11) или оптиметра следующим образом: фокусируют изображение границы раздела поверхность — срез и затем, сдвинув образец перпендикулярно границе раздела на некоторое расстояние, фокусируют изображение

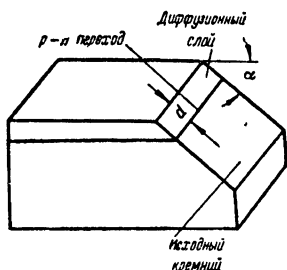


Рис. 3-7. Вид косого шлифа.

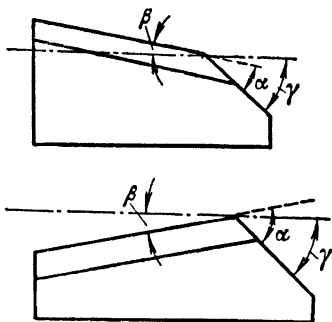


Рис. 3-8. К измерению угла среза косого шлифа.

данного участка поверхности среза. Отношение смещения тубуса в вертикальном направлении к величине сдвига в горизонтальном направлении будет равно  $\operatorname{tg} \alpha$ . При измерениях следует учитывать возможную непараллельность верхней и нижней плоскостей образца (рис. 3-8). Очевидно, что в случае такой непараллельности измеренный угол  $\alpha$  будет меньше или больше действительного, и результаты искажутся. Чтобы избежать ошибки, измеряют угол  $\beta$ , образуемый верхней плоскостью с горизонталью, и угол  $\gamma$ , образуемый плоскостью среза с горизонталью. Очевидно, что истинный угол  $\alpha = \gamma \pm \beta$ .

Для индикации местоположения электронно-дырочного перехода на плоскости косого шлифа может быть использовано то обстоятельство, что на границе раздела областей различного типа проводимости имеет место изменение знака термо-э. д. с., наводимой

в полупроводнике точечным термозондом. Термозонд перемещается по плоскости косого шлифа перпендикулярно границе среза (рис. 3-9) и в момент пересечения зондом линии, в которой электронно-дырочный переход выходит на поверхность шлифа, фиксируется изменение знака термо-э. д. с. по гальванометру с нулевым отсчетом в центре шкалы. Могут приме-

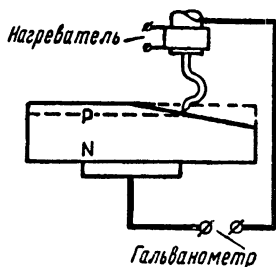


Рис. 3-9. Измерения на косом шлифе с помощью термозонда.

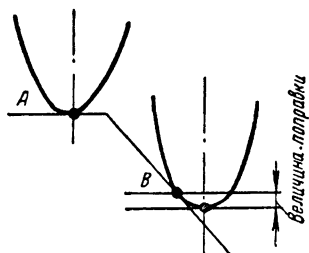


Рис. 3-10. К учету поправки на радиус закругления иглы.

няться как нагреваемые, так и охлаждаемые зонды. Зонд снабжен чувствительным датчиком горизонтальных перемещений. Рекомендуется из отсчетов перемещений зонда вычитать постоянную поправку, учитывающую радиус закругления на конце зонда (рис. 3-10). Величины поправок для различных углов приведены в табл. 3-1 [Л. 3-19].

Таблица 3-1

Угол, град	Поправки (в мк) для закруглений иглы радиусом	
	75 мк	100 мк
4	7,3	9,8
5	11,4	15,2
6	16,4	21,9
7	22,4	28,7
8	29,2	38,9

Точность определения глубины залегания электронно-дырочного перехода в значительной степени определяется выбором угла косого шлифа: чем меньше угол, тем, очевидно, должны быть точнее измерения. Обычно величина угла выбирается из предпола-

гаемой глубины расположения перехода; для диффузионных слоев глубиной порядка 2—5 мк рекомендуется задавать угол  $\alpha$  порядка  $3^\circ$ . Следует, однако, учесть, что при недостаточно тщательной обработке поверхности образца выбор слишком малых углов среза может привести, как это показано на рис. 3-11, к значительным погрешностям в определении глубины перехода.

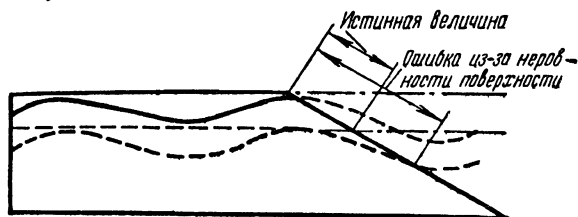


Рис. 3-11. Ошибки измерений, возможные при малых углах среза.

Для индикации электронно-дырочных переходов используется также способ, основанный на изменении вида вольт-амперной характеристики точечного зонда при пересечении им границы областей различного типа проводимости. Методика измерений аналогична описанной методике для термозонда.

Наконец, для индикации  $p$ - $n$  перехода можно использовать окрашивание поверхности полупроводника. Возможность применения этого метода обусловлена тем, что области электронной и дырочной проводимости по-разному окрашиваются после обработки в специальных составах.

Окрашивание [Л. 3-20] состоит в обработке косо шлифа концентрированной 48%-ной HF с добавлением 0,5—1,0% (объемных) концентрированной 70%-ной HNO<sub>3</sub>. Капля раствора помещается на поверхность шлифа, и через 2—3 мин  $p$ -область темнеет, в то время как область  $n$ -типа остается светлой. Механизм окрашивания связан, по мнению авторов работы, с образованием SiO<sub>2</sub> на поверхности  $p$ -области, богатой дырками, необходимыми для окисления. В работе [Л. 3-21] для выявления электронно-дырочного перехода на поперечном сечении образца, заключенного в прозрачную пластмассу, используется нанесение

ние кисточкой смеси концентрированных  $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 1 : 1$ . Метод окрашивания, аналогичный окрашиванию в  $\text{HF}$  с добавлением  $\text{HNO}_3$ , предложен в работе [Л. 3-22]. Косой шлиф с полированной поверхностью среза погружается в концентрированную  $\text{HF}$ , и процесс окрашивания идет при сильном освещении образца. За степенью окрашивания обычно наблюдают при помощи бинокулярного микроскопа. При наблюдении окрашенного шлифа в боковом свете хорошо заметны серебристая область  $p$ -типа и имеющая темный оттенок область  $n$ -типа. Роль света при окрашивании не вполне ясна; можно предположить, что за счет фотоэ. д. с. переход смещается в обратном направлении, и это обеспечивает разную степень травления областей  $n$ - и  $p$ -типов. Помимо описанных методов окрашивания, используется способ выявления областей различного типа проводимости посредством избирательного осаждения какого-либо металла. Так, например, найдено [Л. 3-21], что из водного раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , в который добавлено примерно 0,1% концентрированной  $\text{HF}$ , медь высаживается в первую очередь на область  $n$ -типа. При этом обеспечивается четкая фиксация перехода; необходимо только извлечь образец из раствора сразу же после того, как на область  $n$ -типа высадится медь. В работе [Л. 3-22] предложено высаживать при сильном освещении серебро также на область  $n$ -типа. Для осаждения серебра используются разбавленный раствор фтористого серебра.

Методы окрашивания и высаживания металлов в последнее время получили широкое распространение, что объясняется их простотой и высокой разрешающей способностью. Так, при угле среза  $3^\circ$  с помощью окрашивания можно определить глубину залегания электронно-дырочного перехода с точностью до  $\pm 0,1$  мк.

Вопросу определения поверхностной концентрации продиффундировавшей в кремнии примеси посвящена работа [Л. 3-23]. Для определения поверхностной концентрации в случае известного закона распределения примеси по глубине используются две характеристики диффузионного слоя, которые могут быть непосредственно определены экспериментальным путем:

глубина расположения перехода и проводимость слоя  $g_0$  [см. уравнение (3-49)]. Воспользовавшись полученной в работе [Л. 3-16] концентрационной зависимостью

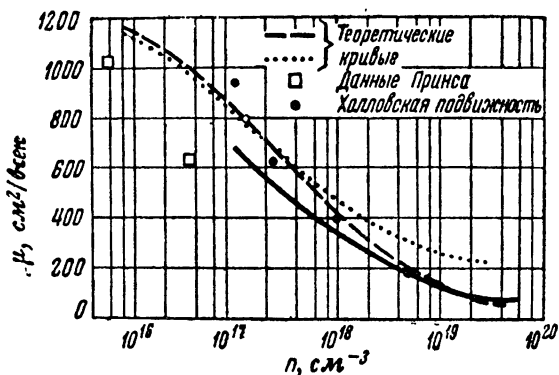


Рис. 3-12. Зависимость подвижности от концентрации для электронного кремния.

стью подвижности (рис. 3-12, 3-13), автор расчетным путем построил графики зависимости поверхностной концентрации от проводимости слоя  $g_0$  при диффузии акцепторов и доноров соответственно в электронный

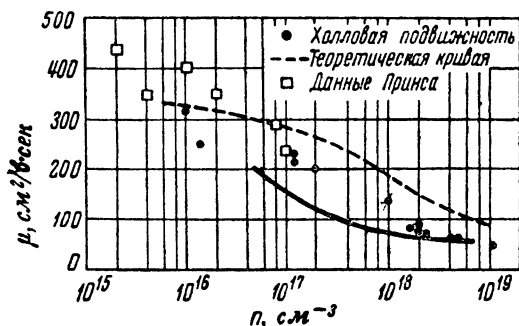


Рис. 3-13. Зависимость подвижности от концентрации для дырочного кремния.

и дырочный кремний для четырех законов распределения примеси: дополнительной функции ошибок, распределения Гаусса, экспоненциального распределения и линейного распределения. Зная глубину залегания перехода, проводимость диффузионного слоя и оп-



ределив, какому из указанных законов распределения ближе всего соответствуют начальные и граничные условия диффузии, можно с помощью этих графиков быстро оценить поверхностную концентрацию.

В заключение рассмотрим некоторые методы экспериментального определения коэффициентов диффузии примесей в кремний.

При исследовании диффузии методом радиоактивных изотопов диффузия проводится обычно из нанесенных на поверхность образца с помощью вакуумного распыления или электрохимического осаждения тонких слоев диффузанта, т. е. можно считать, что распределение радиоактивной примеси после проведения процесса диффузии описывается уравнением (3-26). Если  $i$  — интенсивность излучения снятого слоя — пропорциональна концентрации примеси, то можно записать:

$$i = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3-55)$$

и при заданном  $t$  по наклону прямой  $\ln i = f(x^2)$  определить коэффициент диффузии  $D$ .

Остальные методы определения  $D$  связаны с нахождением электрических характеристик диффузионных слоев.

Если, например, мы проводим диффузию при условии постоянства поверхностной концентрации, распределение описывается уравнением (3-16). Зная поверхностную концентрацию  $N_s$ , глубину расположения перехода  $x_j$  и концентрацию примеси противоположного типа проводимости, легирующей исходный полупроводник  $N_0$ , мы можем записать:

$$N_0 = N_s \operatorname{erfc}(x_j / 2\sqrt{Dt}). \quad (3-56)$$

Если величина поверхностной концентрации примеси  $N_s$  неизвестна, то ее можно исключить, подвергнув идентичному диффузионному отжигу два образца с различными исходными концентрациями примесей  $N'_0$  и  $N''_0$ . Тогда

$$\frac{N'_0}{N''_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x'_j}{2\sqrt{Dt}}\right) / \operatorname{erfc}\left(\frac{x''_j}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (3-57)$$

Из (3-57) можно методом последовательных приближений определить коэффициент диффузии  $D$ . Обычно измеряют удельные сопротивления образцов  $\rho'$  и  $\rho''$ , так что (4-57) следует записать в виде

$$\frac{\rho''_{\mu''}}{\rho'_{\mu'}} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x'_j}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{x''_j}{2\sqrt{Dt}}\right)}. \quad (3-58)$$

Метод этот, хотя и удобный, обладает достаточной точностью, только если величины  $\rho'$  и  $\rho''$  различаются очень сильно и измерения величин  $x'_j$  и  $x''_j$  проведены очень точно. Еще один метод определения коэффициента диффузии, при котором определение местоположения  $p$ - $n$  перехода не является обязательным, — это так называемый метод общей проводимости.

Настоящий метод, известный также под названием метода фракционного насыщения, основан на определении изменения проводимости образца известных размеров при полном и частичном (фракционном) насыщении образца диффундирующей примесью. Он применим в тех случаях, когда

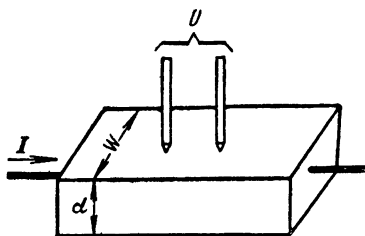


Рис. 3-14. Измерения методом общей проводимости.

коэффициент диффузии примеси в кремний велик, а ее предельная концентрация мала. Первое требование связано с тем, что для измерения данным методом необходимо, чтобы за сравнительно небольшой промежуток времени примесь продиффундировала во весь образец. Второе требование объясняется предположением о независимости подвижности от концентрации. Измеряется исходная проводимость  $g_0$  пластинки кремния длиной  $l$ , шириной  $W$  и толщиной  $d$  (рис. 3-14), затем проводится диффузия примеси в течение времени  $t$  и вновь измеряется проводимость образца  $g_t$ . Можно показать, что

$$g_t - g_0 = \frac{W}{l} q \mu^2 2,26 N_s \sqrt{Dt}, \quad (3-59)$$

где  $N_s$  — предельная концентрация примеси в кремнии. Далее диффузию продолжают до полного насыщения примесью образца и измеряют проводимость  $g_\infty$ :

$$g_\infty - g_0 = q\mu N_s d \frac{W}{l}. \quad (3-60)$$

Из (3-59) и (3-60) легко найти выражение для  $D$ :

$$D = \left( \frac{d}{2,26 \sqrt{t}} \right)^2 \left( \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)^2. \quad (3-61)$$

Если в качестве образца выбран полупроводник с малой исходной концентрацией примеси, в выражении (3-61) членом  $\sigma_0$  можно пренебречь:

$$D = \left( \frac{d}{2,26 \sqrt{t}} \right)^2 \left( \frac{\sigma_t}{\sigma_\infty} \right)^2. \quad (3-62)$$

### 3-4. СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИИ

В настоящее время насчитывается значительное количество технологических способов проведения диффузионных процессов. Большое практическое значение имеют также комбинированные способы, в которых диффузия сочетается с такими процессами, как вплавление, вытягивание из расплава, осаждение из паровой фазы. Рассмотрим основные способы создания диффузионных слоев на кремнии.

#### а) Диффузия из паровой фазы

*Диффузия в замкнутом объеме.* Пластины кремния помещаются совместно с некоторым количеством примеси в кварцевую ампулу, которая откачивается до  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. и отпайвается. В некоторых случаях ампула заполняется перед отпайкой чистым инертным газом. Далее ампулу выдерживают при высокой температуре определенное время, в течение которого идет процесс диффузии газообразной примеси в кремний.

Давление паров примеси, устанавливающееся над поверхностью кремния, определяет величину поверхностной концентрации. Как показали опыты Смита и Миллера [Л. 3-8], в системе полупроводник — паровая

фаза поверхностная концентрация устанавливается не сразу, а в течение некоторого времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Время установления равновесия, например при диффузии фосфора в кремний, достигает 1 ч [Л. 3-24]. Как говорилось выше, при этом граничные условия на поверхности кристалла записываются как (3-33), и решение уравнения (3-3) имеет вид (3-34). При этом предполагается, что: а) количество атомов примеси в паровой фазе много больше того количества атомов, которое диффундирует в кремний; б) стенки ампулы являются отражающими поверхностями для атомов примеси; в) испарением кремния с поверхности пластин можно пренебречь; г) на поверхности кремния не образуется расплава или химического соединения (например,  $\text{SiO}_2$ ), которое может препятствовать диффузии в кремний. Заметим, что последние два условия выполняются не всегда. Так, в работе [Л. 3-25] отмечается, что при диффузии алюминия из паровой фазы в эвакуированной кварцевой ампуле на поверхности кремния образуется аморфный окисный слой, наличие которого было выявлено с помощью электронной дифракции. Авторы высказывают предположение, что появление окисла связано с обратной диффузией кислорода, растворенного в кремнии. В этой же работе сообщается о возникновении на поверхности кремния независимо от наличия или отсутствия примесей III и V групп тонких слоев карбида кремния.

Из выражения (3-29) следует, что поверхностную концентрацию примеси можно менять в широких пределах, меняя концентрацию примеси в газовой фазе, т. е. давление паров (при условии, что на поверхности не образуется сплавного слоя). Возможность такого управления процессами диффузии является существенным достоинством данного способа. Для изменения давления паров можно использовать замкнутую систему (рис. 3-15), представляющую собой эвакуированную кварцевую ампулу с отростком. В отростке находится источник примеси, температура которого может регулироваться независимо от температуры пластин кремния. Подобная система применялась в работе [Л. 3-24], в которой была исследована зависимость поверхностной концентрации от давления паров

для случая диффузии фосфора в кремний. В качестве диффузанта был выбран желтый фосфор, заключенный в тонкостенный стеклянный сосуд. Выбор желто-

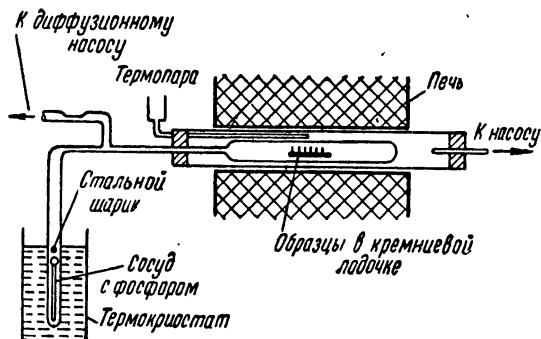


Рис. 3-15. Система для диффузии фосфора в кремний.

го фосфора объясняется тем, что он может быть получен более чистым по своему химическому составу, нежели красный фосфор. Та область ампулы, в кото-

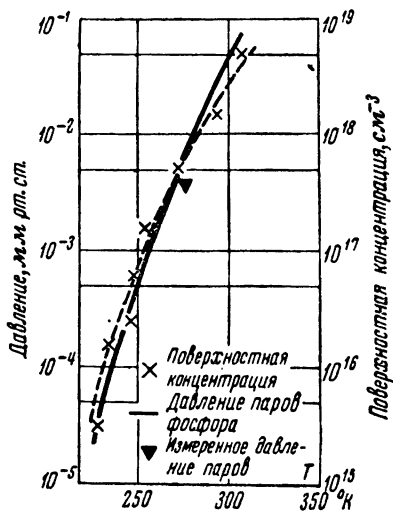


Рис. 3-16. Связь между поверхностной концентрацией и давлением паров фосфора.

рой находился кремний, прогревалась при 700°С в течение 2,5 ч при постоянной откачке для того, чтобы обезгазить кварц. Затем ампула отпаивалась и металлическим шариком разбивался сосуд с фосфором. Температура кремния поднималась от 700 до 1200°С. Температура источника задавалась с помощью термокриостата. Результаты исследований приведены на рис. 3-16 и в табл. 3-2.

Как следует из таблицы, поверхностная концентрация может

Таблица 3-2

Удельное сопротивле- ние кремния, ом·см	Температура диффузии, °С	Время диффузии, ч	Температура фосфора, °С	Поверхностная концентрация, 10 см <sup>-3</sup>
0,8	1 200	12	78	1
0,8	1 200	12	34	5
1,0	1 200	24	24	1
1,0	1 200	24	20	1,5
0,7	1 200	17	20	2
0,6	1 200	12	20	1,5
0,8	1 200	12	0	0,5
0,8	1 200	8	—20	0,15
0,7	1 200	12	—26,5	0,06
80,0	1 200	18	—29	0,025
80,0	1 200	18	—39	0,015
80,0	1 200	18	—45	0,003
99,8	1 200	12	—43	Не образовался
0,7	1 200	10	—43	n-слой
0,8	1 100	44	20	4
0,7	1 100	36	0	1,3
0,7	1 150	18	0	0,75
0,7	1 250	12	0	0,33

изменяться от  $3 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, если температура источника меняется от  $-45^\circ\text{C}$  до  $+24^\circ\text{C}$ . Поверхностная концентрация связана с давлением паров и температурой диффузии соотношением (рис. 3-17)

$$N_0 = \text{const} \frac{P}{T^{1/2}}. \quad (3-63)$$

(Кривая для давления паров фосфора на рис. 3-16 получена расчетным путем. Экспериментально давление определялось только при комнатной температуре. На рисунке эта точка отмечена треугольником).

*Диффузия в вакууме при непрерывной откачке.* В описываемом ниже методе испарение кремния происходит в процессе диффузии с постоянной скоростью (при заданных температуре и вакууме) и используется для получения диффузионных слоев, распределение примеси в которых не зависит от времени диффузии. Интенсивное испарение кремния наблюдается при нагреве в высоком вакууме до температур порядка  $1\,200^\circ\text{C}$  и более. В работе [Л. 1-10] показано, как изменяются скорость испарения и давление паров крем-

ния в зависимости от температуры (рис. 3-17). Исследование процессов испарения кремния и диффузии в испаряющийся кремний приводилось на установке, изображенной на рис. 3-18. Очевидно, что помимо температуры скорость испарения кремния зависит от глубины вакуума.

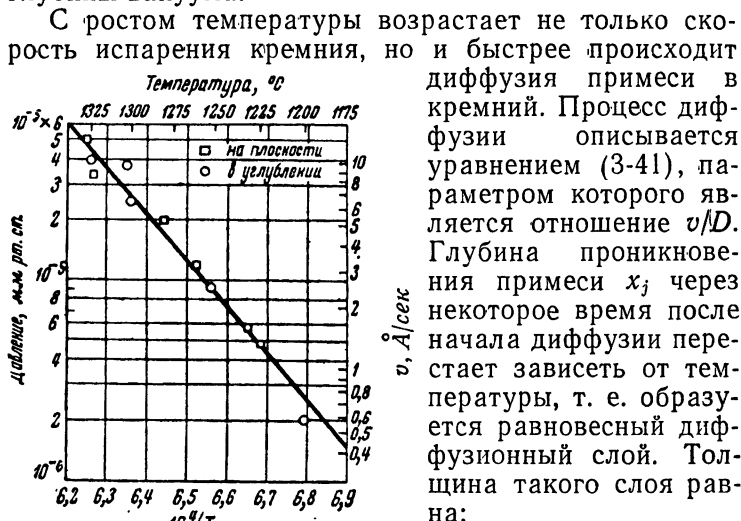


Рис. 3-17. Температурная зависимость скорости испарения кремния.

$$x_j = (D/v) \ln (N_s/N_0).$$

Из наклона прямой на рис. 3-17 можно найти энергию активации

процесса испарения, которая составляет 4,55 эв. Эта величина совпадает со значением энергии активации — 4,57 эв, найденным в [Л. 3-26].

Типичное значение энергии активации для диффузии доноров и акцепторов в кремний в условиях, когда отсутствует его испарение, составляет 3,6 эв. Следовательно, энергия активации для температурной зависимости отношения  $D/v$  равна 0,95 эв. Это означает, что толщина диффузионного слоя будет убывать приблизительно на 40% при повышении температуры на 100° С. Таким образом, способ диффузии в испаряющийся кремний представляет возможность получения диффузионных слоев с высокой степенью воспроизводимости даже при не очень точном контроле температуры. Кроме того, обеспечивается получение очень

чистых поверхностей кремния, что играет немаловажную роль при создании полупроводниковых приборов. С помощью установки, показанной на рис. 3-18, в работе [Л. 3-10] была исследована диффузия галлия и фосфора. Отношение  $D/v$  при  $1300^\circ\text{C}$  составляет для фосфора  $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$  и для галлия  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ .

Меняя температуру источников, можно было изменить поверхностную концентрацию диффузионных слоев: для фосфора поверхностная концентрация изменялась от  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , для галлия от  $10^{19}$  до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Были получены также триодные  $n-p-n$  структуры с толщиной базового слоя 2—5 мк.

### б) Диффузия из поверхностного слоя

Диффузия из поверхностного слоя в замкнутом объеме. Этот способ аналогичен по методике осуществления описанному выше случаю диффузии из паровой фазы. Еще в первых работах по диффузии акцепторных и донорных примесей в кремний [Л. 3-18] было обнаружено, что при диффузии в эвакуированных кварцевых ампулах с диффузантом, взятым в виде элементарной примеси, поверхность кремния покрывалась многочисленными углублениями, хорошо различимыми невооруженным глазом. Возможной причиной подобной эрозии кремния может являться образова-

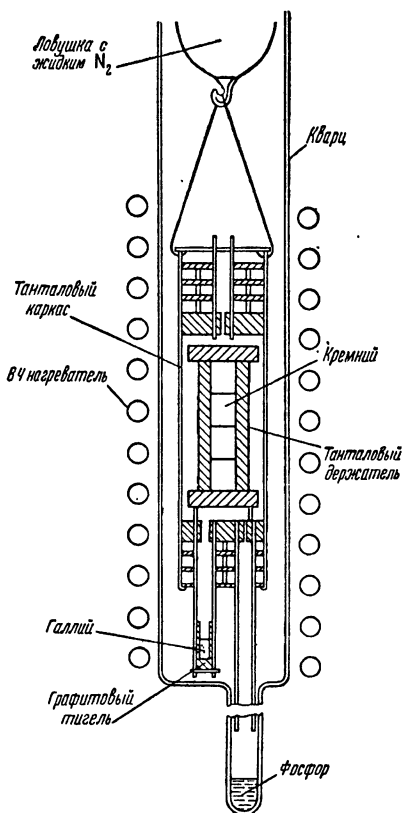


Рис. 3-18. Устройство для диффузии в вакууме.



ние на поверхности образца отдельных областей расплава примесь — кремний или же более сложного по составу химического соединения. Энергия связи атомов друг с другом в таких образованиях, очевидно, меньше, чем в самом полупроводнике, в результате чего происходит интенсивное локальное испарение и на поверхности образуются углубления. Эрозия, как правило, наблюдается при достаточно высокой плотности паров примеси. Тогда же было выяснено, что если в качестве источников диффузанта используются не элементарные примеси, а соответствующие окислы— $P_2O_5$ ;  $B_2O_3$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $As_2O_3$  и т. д., то эрозия резко уменьшается или устраняется совсем. Согласно [Л. 3-27], окислы примесей реагируют с кремнием по следующей схеме:



где  $RO$  — окисел примеси ( $P_2O_5$ ;  $B_2O_3$  и т. д.).

Атомы примеси, образующиеся на поверхности кремния, диффундируют в объем, а нелетучая пленка двуокиси кремния предохраняет кремний от эрозии, снижая, однако, при этом поверхностную концентрацию примеси. Диффузия в кремний при этом происходит не непосредственно из газовой фазы, а из слоя окисла, являющегося поверхностным источником. Если образование слоя окисла на поверхности улучшает процесс диффузии и способствует получению воспроизводимых результатов, то образование на поверхности кремния жидкой фазы, представляющей расплав кремний — металлический диффузанта, ведет к эрозии поверхности и получению неоднородных результатов. Образование такой фазы имеет место при диффузии из паров таких элементов, как галлий или алюминий, если они взяты не в виде окислов, а в элементарном виде, и если их поверхностная концентрация велика — порядка  $10^{19}$ — $10^{21}$  ат/см<sup>3</sup>.

*Диффузия в незамкнутом объеме (способ «открытой трубы» или способ диффузии в газе-носителе).* По этому способу, описанному в работах [Л. 3-27, 3-28], пластины кремния подвергаются высокотемпературному отжигу в потоке инертного или окисляющего газа, несущего пар примеси. При этом на поверхно-

сти кремния образуется слой окисла большей или меньшей толщины, в который диффундирует переносимая в потоке газа примесь и который при этом служит поверхностным источником примеси. Установка для проведения диффузии (рис. 3-19) состоит из кварцевой или алундовой трубы, проходящей через две температурные зоны. В одной из них (более холодной)

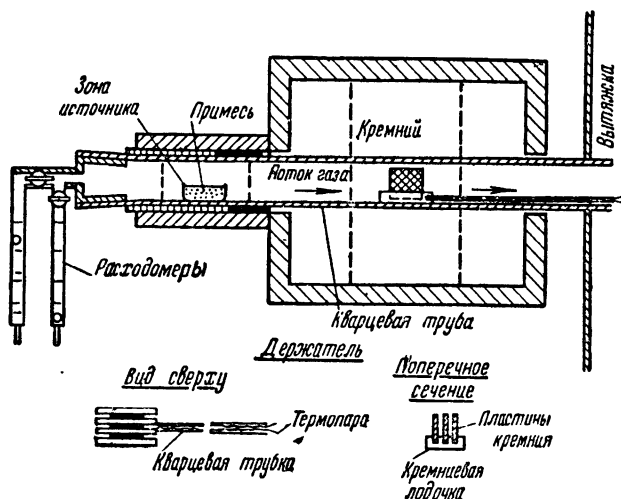


Рис. 3-19. Установка для диффузии в потоке газа-носителя (двухзонная).

испаряется примесь, причем скорость испарения примеси регулируется ее температурой. Во второй, высокотемпературной зоне (обычно она создается в печи с силитовыми нагревателями) расположены пластинки кремния и происходит диффузия. При помощи двух подводящих патрубков, снабженных вентилями, можно подавать в трубу различные газы или их смеси. Расходомеры, установленные на входе печи, позволяют контролировать скорость потока газа. Для кварцевой трубы, имеющей внутренний диаметр 2,5 см, обычный расход газа составляет 1 500 см<sup>3</sup>/мин. Если необходимо увлажнять поступающий газ, то между расходомерами и кварцевой трубой устанавливают барботер, наполненный водой. Наличие специального подогревателя позволяет менять температуру воды.

Хотя в этих условиях газ не насыщается парами воды, полученные результаты являются вполне воспроизводимыми. Выходящий газ отводится в вытяжной колпак, так как в этом газе содержатся соединения элементов III и V групп, некоторые из которых являются сильными ядами. Иногда между основной печью и вытяжным колпаком устанавливают дополнительный нагреватель. Его назначение — воспрепятствовать осаждению примесей на кварцевой трубе и уменьшить величину температурного градиента вдоль оси основной печи. Он также служит для предварительного прогрева держателя с образцами кремния при его внесении в рабочее пространство, что сглаживает температурные изменения в основной зоне, вызываемые внесением туда холодного держателя. Образцы кремния обычно помещаются вертикально в кварцевый (иногда керамический) держатель с прорезями. Такое устройство позволяет потоку газа обтекать пластины кремния равномерно со всех сторон. Источник примеси находится в кварцевом или платиновом контейнере. Перед началом каждого процесса диффузии через кварцевую трубу в течение нескольких минут пропускают поток газа, затем с контролируемой скоростью вводят в рабочую зону держатель с образцами. После завершения диффузии держатель извлекают из зоны с такой же скоростью.

При одновременной или раздельной диффузии двух различных примесей, необходимых для создания триодных структур; применяется установка с тремя температурными зонами, примерное распределение температуры в которых изображено на рис. 3-20. В качестве источников примеси используются как чистые элементы, так и их химические соединения. Иногда, если последние являются летучими при комнатных температурах, они вводятся непосредственно в поток газа, как показано на рис. 3-20.

Способ диффузии в потоке газа-носителя позволяет решать многие технологические задачи, поскольку предоставляет широкие возможности управления процессами диффузии. Изменяя состав газа-носителя, содержание влаги в нем, температуру пластин кремния и температуру источника, мы можем эффективно управлять распределением концентрации примеси

в диффузионном слое. От выбора газа-носителя зависит также состояние поверхности кремния.

При нагревании кремния в неокислительных газах (водород, гелий, аргон, азот) при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение короткого времени происходит сильная эрозия. При нагревании в азоте иногда на поверхности наблюдается образование кристалликов,

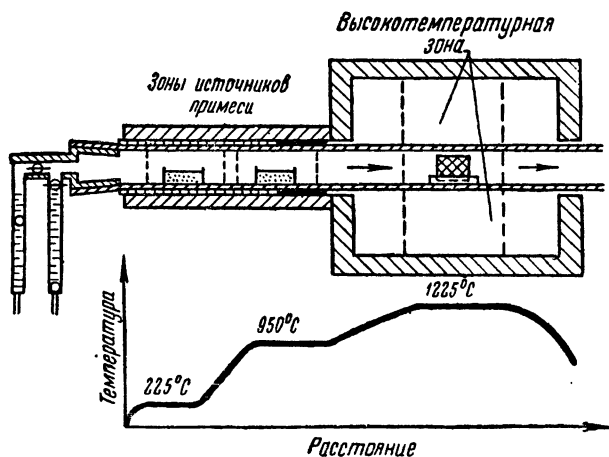


Рис. 3-20. Установка для диффузии в потоке газа-носителя (трехзонная).

имеющих, по-видимому, состав  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . С другой стороны, при нагревании кремния в таких газах, как кислород, углекислый газ, или в увлажненных инертных газах поверхность кремния не подвергается существенной эрозии. Этот факт обусловлен, как уже отмечалось, образованием на поверхности плотной пленки  $\text{SiO}_2$ . После нагревания кремния в чистом  $\text{O}_2$  и дальнейшего удаления окисной пленки в плавиковой кислоте поверхность кремния имеет вид, не отличающийся от вида поверхности исходного, протравленного образца. Поверхность исходного кремния не нарушается, если газ-носитель проходит через барботер, температура воды которого поддерживается между  $30$  и  $80^{\circ}\text{C}$ . Однако дальнейшее повышение температуры воды (и, следовательно, увеличение содержания водяных паров в газе-носителе) приводит к появлению

большого числа маленьких ямок, что, вероятно, вызвано разрушением плотной пленки  $\text{SiO}_2$ , хорошо растворимой в воде при высоких температурах. В табл. 3-3

Т а б л и ц а 3-3

Диффу- зант	Темпера- тура воды, °C	Потери в весе ис- точника, мг	Поверхност- ное сопротив- ление, ом/см <sup>2</sup>	Толщина диффу- зионного слоя, мк	Поверх- ностная концентра- ция, 10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>
<i>Водород</i>					
Галлий	0	407	149	6,6	34
	30	136	361	6,1	15
	50	—	1455	4,3	1,4
	70	45	>6000	2,5	<0,6
<i>Окись углерода</i>					
	Сухой	135	165	7,4	28
	0	45	1117	5,6	1,5
	30	24	>6000	2,0	<0,6
	50	—	263	1,5	30
	70	—	495	1,3	12
<i>Азот</i>					
Сурьма	Сухой	255	64	1,5	330
	0	224	151	1,5	7,8
	30	260	212	1,5	42
	50	—	286	1,5	27
	70	244	647	1,3	8

приводятся данные о влиянии содержания паров воды в газе-носителе на характер образования диффузионных слоев в случае диффузии галлия и сурьмы в кремний. Время диффузии 1 ч, температура кремния 1200°С, температура  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ —950°С. Рост поверхностного сопротивления и уменьшение толщины диффузионного слоя при увеличении температуры воды связаны, вероятно, с утолщением окисной пленки на поверхности кремния.

Образование окисной пленки на поверхности кремния происходит также при его нагревании в атмосфере углекислого газа и в смеси азота с кислородом.

Для управления процессом диффузии может быть также использована зависимость скорости испарения различных соединений от состава газа-носителя

[11. 3-27]. На рис. 3-21,а приведена зависимость летучести  $Ga_2O_3$ , а на рис. 3-21,б—галлия от состава газовой фазы. Скорость испарения  $Ga_2O_3$  имеет наибольшую величину во влажном водороде и равна нулю во влажном азоте. Скорость испарения  $Ga_2O_3$  в водороде быстро уменьшается при увеличении содержания паров воды. В сухом водороде  $Ga_2O_3$  быстро восстанавливается до Ga при больших скоростях потоков газа. В таких газах, как азот, гелий, аргон с добавкой или без добавки паров воды и кислорода, скорость испарения  $Ga_2O_3$  ничтожно мала вплоть до температуры  $1200^\circ C$ .

Для чистого галлия эта величина велика для случая влажного водорода и очень мала в сухом водороде. Во влажном азоте наблюдается образование  $Ga_2O_3$ . Изменение скорости испарения  $Ga_2O_3$  связано с изменением концентрации молекул  $Ga_2O_3$  в газовой фазе. Эти изменения обусловлены химическими реакциями, идущими на поверхности  $Ga_2O_3$ , вероятно, с большой скоростью. Большая скорость испарения  $Ga_2O_3$  в газах-восстановителях, очевидно, связана с образованием более летучего соединения. Реакции в этом случае могут быть записаны следующим образом:

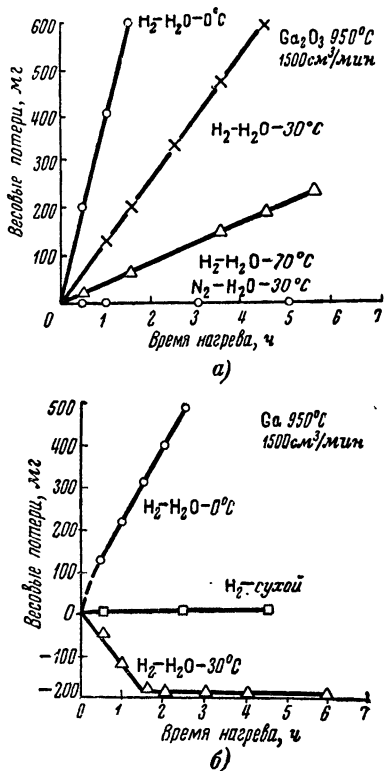
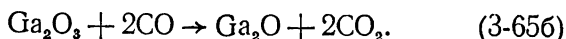
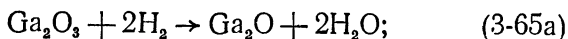
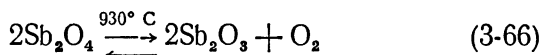


Рис. 3-21. Испарение галлиевого источника в различных газах.

$\text{Ga}_2\text{O}$  — соединение более летучее, чем  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Добавка паров воды или углекислого газа в соответствии с вышенаписанными реакциями сдвигает равновесие в сторону образования менее летучего  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Большая летучесть чистого галлия во влажном водороде, вероятно, обусловлена также образованием  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Для  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и сурьмы скорость испарения при  $950^\circ\text{C}$  весьма значительна в азоте, водороде или гелии и не зависит заметным образом от содержания влаги (данные об испарении  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  в водороде практически относятся к чистой сурьме, так как даже в присутствии значительного количества влаги  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  восстанавливается в водороде до сурьмы). Скорость испарения  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  при  $950^\circ\text{C}$  в кислороде очень невелика, но при  $1100^\circ\text{C}$  она несколько больше, чем при  $950^\circ\text{C}$  в азоте, что может быть объяснено сдвигом равновесия реакции



в сторону образования более летучего соединения  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . В табл. 3-4 [Л. 3-28] приведены данные по диффузии сурьмы из  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  в кремний при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч; в атмосфере водорода и азота с различным содержанием влаги температура  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   $950^\circ\text{C}$ .

Т а б л и ц а 3-4

Атмосфера	Температура воды, $^\circ\text{C}$	Потеря веса $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , мг	Поверхностная концентрация, $10^{18} \text{ см}^{-3}$
Водород	0	Не определялась	3
	70	Не определялась	1,2
	Сухой	225	33
Азот	0	224	7,8
	30	260	4,2
	50	Не определялась	2,7
	70	224	0,8

Диффузия проводилась в кремний  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $5 \text{ ом} \cdot \text{см}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  нагревалась до  $950^\circ\text{C}$ . Приводимая в таблице потеря веса  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  в процессе диффузии характеризует скорость ее испарения. Из табл. 3-4 видно уменьшение поверхностной

концентрации Sb при диффузии в обоих газах по мере увеличения в них содержания воды. Кроме того, можно заметить, что уменьшение поверхностной концентрации не связано с резким снижением летучести  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , так что остается предположить, что указанный эффект вызван действием образующейся во время диффузии пленки  $\text{SiO}_2$ , скорость образования которой растет с увеличением концентрации паров воды в газовой фазе. Заметим также, что в предварительно окисленном (при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в 100%  $\text{O}_2$ ) кремнии диффузионных слоев *n*-типа не наблюдалось, т. е. поверхностная концентрация сурьмы была меньше  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Зависимость процесса диффузии от состава газаносителя позволяет использовать для изменения параметров диффузионных слоев сочетание различных газовых атмосфер. Приведем в качестве примера табл. 3-5 [Л. 3-28], в которой представлены экспериментальные данные для диффузии галлия в кремний ( $1200^\circ\text{C}$ , 1 ч) из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  при температуре последнего  $950^\circ\text{C}$  в различных газовых средах.

Т а б л и ц а 3-5

Температура воды, $^\circ\text{C}$	Потеря веса $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , мг	Толщина диффузии слоя, $10^{-4} \text{ см}$	Поверхностная концентрация, $10^{17} \text{ см}^{-3}$
<i>Водород</i>			
0	407	6,6	30
30	136	6,1	15
50	—	4,3	1,4
70	45	2,5	0,6
<i>Окись углерода</i>			
Сухой	135	7,4	28
0	345	5,6	1,5
30	24	2,0	0,6

В сухих и свободных от кислорода азоте и гелии на поверхности кремния образуются слои противоположного типа проводимости с малой поверхностной концентрацией (конверсионные слои). При диффузии в сухом кислороде или в инертном газе, содержащем следы кислорода либо пары воды, образования конверсионных слоев не происходит.



В табл. 3-6 [Л. 3-28] приведены результаты последовательной диффузии галлия в кремний *n*-типа из Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температура источника 950°С) при 1350°С в течение 1 ч. Первый этап процесса ведется во влажном водороде (температура воды 80°С), второй — во влажном азоте (температура воды 30°С).

Т а б л и ц а 3-6

Время диффузии, мин		Толщина <i>p</i> -слоя, 10 <sup>-3</sup> см	Поверхностная кон- центрация, 10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>
Водород	Азот		
5	55	2	—
10	50	2,2	0,7
20	40	2,3	1,9
30	30	2,4	2,3
60	0	2,3	9,6

Увеличение времени диффузии во влажном водороде приводит к увеличению поверхностной концентрации галлия и в слабой степени толщины *p*-слоя. Из табл. 3-6 можно видеть, что процесс диффузии в двух различных газовых атмосферах является эффективным средством создания диффузионных слоев желаемой глубины и свойств. Можно также в соответствии с табл. 3-5 регулировать процесс диффузии галлия в кремнии путем изменения концентрации водяных паров в водороде или СО.

Контроль состава газовой фазы в процессе диффузии позволяет получить *p-n-p* или *n-p-n* структуры с двумя диффузионными слоями определенной толщины и заданной концентрацией примесей [Л. 3-27]. Одновременно диффузия двух элементов проводилась в неокисленный кремний *n*-типа с удельным сопротивлением 5 ом·см из Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температура источника 900°С) и из As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температура источника 220°С) вначале во влажном азоте (температура воды 30°С), потом во влажном водороде (температуры воды 30°С) (табл. 3-7). В системе Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличение времени диффузии во влажном азоте при постоянной выдержке во влажном водороде увеличивает толщину *n*-слоя в то время, как глубина диффузии галлия (толщина *p*<sup>+</sup>-слоя) не зависит от общего времени диф-

Таблица 3-7

Температура диффузии, °С	Время, мин			Толщина слоев, см $10^3$		
	Азот	Водород	Общее	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n+p</i>
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>						
1 300	30	30	120	51	130	181
1 300	60	90	150	56	134	190
1 300	150	90	240	71	114	185
1 300	210	90	300	84	101	185
1 300	330	90	420	97	81	178
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						
1 200	180	60	240	33	15	48
1 200	120	120	240	36	46	82
1 350	5	10	15	36	61	97
1 350	9	6	15	38	33	71

фузии в азоте, а глубина диффузии сурьмы определяется временем термообработки во влажном азоте. Вследствие того что сурьма обладает большей поверхностной концентрацией и меньшим коэффициентом диффузии, возникают два диффузионных слоя с различным типом проводимости.

В системе  $As_2O_3 - Ga_2O_3$  общее время диффузии сохранялось постоянным, менялось время диффузии как во влажном азоте, так и во влажном водороде. Заметны большие изменения толщины слоев *p*-типа и малые изменения толщины слоев *n*-типа для каждой диффузионной температуры. В данном случае толщина слоя опять же определяется диффузией галлия, так как мышьяк образует слои *n*-типа как в азоте, так и в водороде. Способ диффузии из газа-носителя широко применяется при производстве кремниевых диодов [Л. 3-29] и триодов [Л. 3-30].

*Диффузия в частично-замкнутом объеме.* Использование отпаянных ампул не совсем удобно с практической точки зрения. Большой расход кварца, необходимость каждый раз изготавливать и отпаять ампулу, опасность взрыва из-за чрезмерного расширения наполняющего ампулу газа или сплющивание ампул при высоких температурах в случае их откачки — все эти недостатки могут быть устранены при использовании вместо герметичных ампул контейне-

ров с конечной величиной утечки, в которые помещаются пластины кремния и источник диффузанта. В качестве источника используют окислы примеси, растворенные в  $\text{SiO}_2$  [Л. 3-3]. Утечка приводит к постепенному обеднению источника и уменьшению давления паров примеси. В работе [Л. 3-31] показано, однако, что в кварцевом контейнере, закрываемом шлифованной крышкой, скорость обеднения источника весьма низка. Так, например, при диффузии из источника  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$  при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 70 ч обеднение источника будет столь незначительно, что концентрация бора на поверхности кремния упадет только на 10%, в то время как равновесное давление паров при этой температуре достигается за несколько секунд. Величина равновесного давления паров примеси контролируется степенью разбавления источника. На поверхности кремния образуется слой  $\text{SiO}_2$  (он может быть создан заранее), являющийся своеобразным резервуаром, в котором растворяется газообразный окисел примеси. При равновесии в этом слое  $\text{SiO}_2$  будет достигнута концентрация окисла примеси, равная концентрации окисла примеси в источнике. Где-то между границами фаз  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{—Si}$  примесный окисел будет восстанавливаться и часть элементарной примеси будет диффундировать в кремний. Этот процесс описывается уравнением (3-64). Интересно отметить, что реакция диссоциации окисла  $2\text{RO} \rightleftharpoons 2\text{R} + \text{O}_2$ , также объясняющая процесс образования элементарной примеси, гораздо менее вероятна по сравнению с (3-64). Это вытекает из сопоставления изменений свободной энергии для обеих реакций [Л. 3-31], которое в первом случае имеет порядок 3,3 ккал/моль (для  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), а во втором — 430 ккал/моль. Поверхностная концентрация примеси задается в основном составом источника. Кроме того, ее можно регулировать, изменяя парциальное давление кислорода в системе. Содержание кислорода резко сказывается на поверхностной концентрации примеси. При 2%  $\text{O}_2$  в  $\text{N}_2$  поверхностная концентрация бора в кремнии составляет  $1,8 \times 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>, а в чистом кислороде —  $5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> [Л. 3-31]. Возникающая на поверхности кремния пленка окисла обеспечивает защиту поверхности кремния от эрозии.

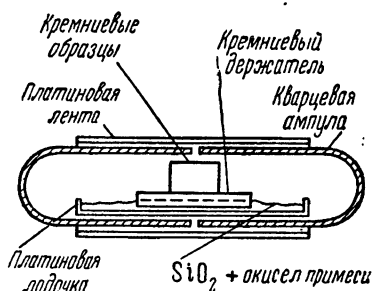
В работе [Л. 3-32] описана конструкция контейнера для проведения диффузии бора и методика регулировки поверхностной концентрации от  $10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> до  $10^{21}$  ат/см<sup>3</sup>.

Контейнер представляет собою кварцевую ампулу, у которой верхняя часть срезана по образующей цилиндра. Края среза шлифуются по плоскости кварцевой крышки. Между крышкой и контейнером помещается уплотняющая прокладка из платиновой фольги толщиной 25 мк. Для предотвращения смещения крышки собранный контейнер скрепляется несколькими витками платиновой проволоки. Внутри контейнера предусмотрены три отсека: в крайних находятся пластинки кремния, в среднем — платиновая коробочка с источником диффузанта. Диффузия проводилась в закрытой с обоих концов алундовой трубе, которая наполнялась сухим аргоном. В качестве источника использовались четыре состава на основе борной и кремниевой кислот: 1) чистый  $B_2O_3$ ; 2)  $4B_2O_3 - 1SiO_2$ ; 3)  $1B_2O_3 - 1SiO_2$ ; 4) 0,2% В.

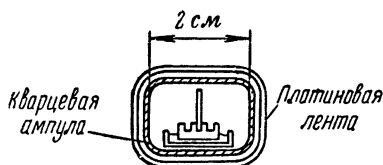
Составы получали смешиванием порошкообразных кислот в деионизованной воде с последующим высушиванием и, наконец, спеканием в контейнере при температуре диффузии. Спекание необходимо для получения воспроизводимых результатов диффузии; при спекании, вероятно, происходит насыщение кварцевого контейнера бором. Время спекания зависит от того, проводится диффузия из расплавленного или же из нерасплавленного источника. Произойдет или нет расплавление, определяется отношением количеств  $B_2O_3$  к  $SiO_2$  в источнике и температурой диффузии. На результаты диффузии и их воспроизводимость сильно влияет окружающая атмосфера, особенно присутствие паров воды.

Вариант метода, описанный в работе [Л. 3-31], несколько отличается от рассмотренного [Л. 3-32]. Используемый в [Л. 3-31] контейнер изображен на рис. 3-22. Контейнер помещался в кварцевую трубу, сквозь которую пропускался газ или смесь газов определенного состава. В качестве источника использовались окислы бора или фосфора, растворенные в  $SiO_2$ . Для получения воспроизводимых результатов

необходима высокая чистота  $\text{SiO}_2$ . Отмечается, что присутствие в  $\text{SiO}_2$  натрия (в большом, однако, количестве — доли процента) приводит к появлению кристаллических включений в аморфной пленке окисла. Поэтому рекомендуется получать  $\text{SiO}_2$  из тетраэтилортосиликата (ТЭОС) путем гидролиза его



а)



б)

Рис. 3-22. Контейнер для диффузии в кремний.

а — вид сбоку; б — вид спереди;  
течь  $10^{-3}$  см.

в присутствии аммония до кремниевой кислоты. В процессе гидролиза добавляются окислы примеси, растворенные в смеси воды и этилового спирта (так как ТЭОС не растворяется в воде), и гидролиз доводится до конца добавлением избытка аммония. После осаждения кремниевой кислоты воду и спирт испаряют, а полученную пудру высушивают при  $100^\circ\text{C}$  и затем спекают в контейнере при температурах диффузии. Результаты экспериментов приведены в табл. 3-8 (состав газа — 1%  $\text{O}_2$ :99%  $\text{N}_2$ ). Из таблицы видно, как, изменяя содержание окисла примеси в источнике, можно в ши-

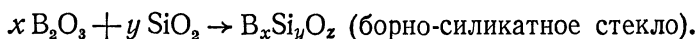
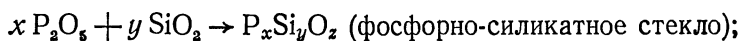
роких пределах изменить величину поверхностной концентрации диффузионного слоя. Следует отметить, что в работе [Л. 3-31] не упоминается, в отличие от [Л. 3-32], о возникновении на поверхности кремния в процессе диффузии при высоких температурах трудно удаляемых пленок неизвестного происхождения; это обстоятельство может быть связано с использованием чистой  $\text{SiO}_2$  в источнике.

*Диффузия из стекловидных поверхностных слоев.*  
Реакция окислов бора и фосфора с пленкой двуокиси

Таблица 3-8

Весовой состав источника	Исходный кремний ( $N_d - N_a$ ) $10^{18}$ см $^{-3}$	Температура, °C	Время, мин	Количество опытов	Количество образцов в опыте	Поперечное сопротивление, ом	Глубина перехода, мк	Поверхностная концентрация $10^{18}$ , см $^{-3}$
10% B $_2$ O $_3$ :1,5% В	2	1 300	45	4	3	2,18	8,0	180
0,01% B $_2$ O $_3$ :0,0015% В	4,5	1 300	60	4	4	607	3,0	1,5
5% Р:11,5% Р $_2$ O $_5$	6	1 300	60	4	4	0,713	9,0	240
1% Р:2,3% Р $_2$ O $_5$	20	1 250	60	11	4	3,7	5,0	81
1% Р:23% Р $_2$ O $_5$	3	1 250	60	4	4	277	1,5	1,4

кремния приводит к образованию стеклообразных слоев:



При этом пленка SiO $_2$  растворяется полностью по всей поверхности кремния, чем достигается однородность проникновения диффузанта в объем. Отметим, что присутствие на отдельных участках поверхности кремния пленок SiO $_2$  существенно изменяет поверхностную концентрацию примеси на этих участках. Важным преимуществом метода диффузии из стеклообразных слоев является возможность проведения процессов непосредственно на воздухе. Стекла могут наноситься в определенных местах на поверхности; таким образом можно добиться локальной диффузии и получения требуемой конфигурации диффузионных областей. Наконец, согласно [Л. 3-33] стеклообразные слои обладают геттерирующими свойствами. Находящиеся в объеме кремния ионы таких металлов, как Cu, Fe, Au, диффундируют к поверхности и растворяются в стеклообразных слоях. Наличие указанных металлов в кремнии ведет к уменьшению времени жизни неосновных носителей и увеличению обратных токов, так что использование стеклообразных слоев в качестве источника примеси позволит получить приборы с лучшими характеристиками. Нанесение стек-

ловидных слоев на поверхность кремния может быть осуществлено рядом способов. Наиболее простым является, например, метод образования фосфатно-силикатного стекла путем пропускания газа-носителя с парами  $P_2O_5$  над нагретым до температуры порядка  $1200^\circ C$  кремнием [Л. 3-34]. После создания тонкого слоя стекла проводится диффузия из этого источника при более высокой температуре. Описана [Л. 3-35] методика получения борно-силикатных стекол путем дегидратации и последующего нагрева до высокой температуры водных растворов силикатов или боратов калия, нанесенных на поверхности кремния. Из диаграммы состояния бинарной системы  $K_2O-SiO_2$  следует, что жидкая фаза может быть создана при температурах выше  $1165^\circ C$ , если весовое содержание  $SiO_2$  в системе менее 78,8%. Для получения стекловидных слоев использовались различные растворы:

- а) силикат калия (уд. вес 1,25);
- б) 10 г тетрабората калия ( $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ) : 3,5 г КОН : 15 г деионизованной воды;
- в) равные части растворов а) и б).

Было рассчитано, что молекулярные соотношения компонент в этих растворах после дегидратации составляют:

в растворе а)  $K_2O:SiO_2=1:3,44$ ; в растворе б)  $K_2O:B_2O_3=1,1$ ; в растворе в)  $K_2O:SiO_2:B_2O_3=1,37:1,25:1$ . Растворы наносились на кремний *n*-типа, предварительно окисленный двухчасовым нагреванием на воздухе. После этого образцы сушились под инфракрасной лампой. Диффузия проводилась в трубчатой печи при температуре  $1165-1190^\circ C$  в атмосфере воздуха в течение 20 ч. В горячую зону печи были помещены две алундовые лодочки, одна содержала  $B_2O_3$ , другая — пластины кремния. Наличие при диффузии избытка  $B_2O_3$  создает постоянную концентрацию его паров над стекловидным слоем. При отсутствии на поверхности кремния стекловидного слоя в указанных условиях образуется *p-n* переход вследствие диффузии бора из паров  $B_2O_3$ . Однако при диффузии из стекловидного слоя *p-n* переход получается значительно более однородным по толщине. Увеличение содержания бора в стекловидном слое увеличивает поверхностную концентрацию, которая

является наименьшей для раствора а) и наибольшей для раствора б) (в последнем случае она составляет  $4,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

Весьма перспективным явился бы способ создания электрически нейтральных стекловидных слоев, в которые мы могли бы вводить желаемую примесь. В [Л. 3-36] был предложен довольно сложный состав глазури, в которую входят нейтральные окислы типа  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ . Имеются, однако, сведения [Л. 3-33], что применение стекол, содержащих  $\text{PbO}$ , вызывает образование на поверхности кремния стойкого покрытия, которое невозможно удалить известными методами,

### в) Двухступенчатая диффузия

В работе [Л. 3-27] был предложен способ разделения процесса диффузии на две стадии. На первой стадии проводится предварительная диффузия примеси в эвакуированной кварцевой ампуле или в потоке неокисляющих газов — аргоне, водороде, азоте и т. д. Предварительная диффузия проводится при сравнительно низкой температуре, при которой не проявляется эрозия поверхности кремния. Время предварительной диффузии также выбирается небольшим, так что на поверхности кремния создается тонкий диффузионный слой. Распределение концентрации примеси в этом слое описывается уравнением (3-16). Общее количество атомов в слое мы можем определить, проинтегрировав выражение (3-16) по толщине диффузионного слоя:

$$Q = 1,13N_s\sqrt{Dt}. \quad (3-67)$$

Перед проведением второй стадии поверхность образцов подвергается специальной обработке, например травлению в плавиковой кислоте для удаления растворимых соединений примеси и случайно возникших окисных слоев. Затем проводится вторая стадия диффузии при высокой температуре в окислительной атмосфере. Образующаяся при этом окисная пленка на поверхности препятствует испарению примесей с поверхности. Таким образом в данном случае имеет место диффузия из ограниченного источника  $Q$  на по-



верхности при условии, что поверхность рассматривается как непроницаемая. Решение диффузионного уравнения для этого случая дает зависимость концентрации примеси от расстояния до поверхности, соответствующую распределению Гаусса. Возможен случай, когда на второй стадии диффузии из созданного на стадии предварительной диффузии слоя уходит лишь незначительная часть атомов, и мы вправе считать [Л. 3-37], что на поверхности имеется источник постоянной концентрации. Это может быть в случае сравнимых значений произведения  $Dt$  для обеих стадий. Распределение концентрации примеси после второй стадии описывается при этом так же, как и после предварительной диффузии, уравнением (3-16).

Если считать, что поверхностная концентрация примеси  $N_s$ , созданная при предварительной диффузии, не изменяется на второй стадии, можно записать для окончательного распределения:

$$N(x) = N_s \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}); \quad (3-68)$$

индекс 1 соответствует первой стадии и индекс 2 — второй. В ряде случаев, однако, на второй стадии происходит значительное уменьшение поверхностной концентрации. Зависимость  $N_s$  от времени, как было показано выше, определяется выражением

$$N_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (3-69)$$

Способ двухступенчатой диффузии является, таким образом, весьма удобным для получения диффузионных слоев с пониженной поверхностной концентрацией примеси.

Изменение поверхностной концентрации примеси на второй стадии диффузии зависит от толщины слоя окисла на поверхности. В качестве примера можно рассмотреть данные [Л. 3-28].

Предварительная диффузия в работе [Л. 3-28] проводилась в токе сухого азота в течение 30 мин при различной температуре. Источником примеси служил  $\text{As}_2\text{O}_3$ , нагретый до  $235^\circ\text{C}$ . Вторая стадия проводилась в атмосфере влажного азота ( $30^\circ\text{C}$ ) при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. При проведении диффузии одна

Таблица 3-9

Температура предварительной диффузии, °C	Толщина n-слоя, $10^{-4}$ см		Поверхностная концентрация, $10^{17}$ см $^{-3}$	
	Поверхность окисленная	Поверхность неокисленная	Поверхность окисленная	Поверхность неокисленная
800	2,2	2,5	3	7
900	2,3	2,6	—	10
1 000	2,2	3,0	—	50
1 100	—	3,2	5	80

сторона пластинки кремния была окислена, на другой стороне окисла не было.

Как видно из табл. 3-9, поверхностная концентрация атомов мышьяка при наличии  $\text{SiO}_2$  практически не зависит от режима предварительной диффузии, в то время как при отсутствии  $\text{SiO}_2$  поверхностная концентрация значительно растет с ростом температуры предварительной диффузии.

### г) Комбинированные способы

**Вытягивание и диффузия.** Электронно-дырочные переходы, полученные вытягиванием из расплава, характеризуются резким изменением концентрации примеси в плоскости перехода (т. е. наличием ступеньки концентрации). Если образец с одним или несколькими переходами такого типа выдержать некоторое время при высокой температуре, то в результате процесса образуется переход с плавным изменением концентраций. Процесс диффузии описывается уравнением (3-16), причем начальная концентрация определяется величиной ступеньки концентрации, создаваемой при вытягивании.

Разделение процессов диффузии и вытягивания не является обязательным приемом. При высоких температурах, необходимых для вытягивания, наряду с образованием новых областей слитка идет диффузия примеси из этих областей в прилегающие участки. Расстояние, на которое успеет продиффундировать примесь, зависит от скорости движения границы между жидкой и твердой фазами, градиента температуры

вдоль вытянутой части, типа примеси. Раздельные вытягивание и диффузия применяются для получения кремниевых диодов с повышенным пробивным напряжением, величина которого обратно пропорциональна градиенту разностной концентрации примеси в области  $p$ - $n$ -перехода [Л. 3-38].

Для получения тонких базовых слоев в высокочастотных кремниевых транзисторах применяется способ одновременного вытягивания и диффузии. При изготовлении кремниевых  $n$ - $p$ - $n$  транзисторов [Л. 3-38] вытягивается сначала коллекторная область  $n$ -типа, затем процесс останавливается, добавляется эмиттерная (донорная) и базовая (акцепторная) примесь и вытягивание возобновляется. При дальнейшем вытягивании акцепторная примесь, диффундируя, создает область базы.

*Способ обратного расплавления и диффузии.* Ступенька концентрации используется как источник примеси при диффузии и может быть создана расплавлением и последующей рекристаллизацией части монокристалла кремния. Поскольку растворимость большинства примесей в жидком кремнии больше, нежели в твердом, рекристаллизованная область будет характеризоваться меньшей концентрацией примеси (см. гл. 2). Величина ступеньки концентрации примеси на границе между рекристаллизованной и исходной областями монокристалла определяется коэффициентом сегрегации данной примеси в кремнии (рис. 3-23,а):

$$N_{\text{рекр}} = KN_0. \quad (3-70)$$

После того как создана ступенька концентрации, образец подвергается высокотемпературному отжигу. При этом происходит диффузия примеси в рекристаллизованную область кремния, описываемая уравнением (3-16). Способ применяется для получения кремниевых триодных структур [Л. 3-39]. В качестве исходного материала используется низкоомный монокристалл кремния  $n$ -типа, однородно легированный как донорной  $N_{\text{до}}$ , так и акцепторной  $N_{\text{ао}}$  примесью, причем  $N_{\text{до}} \gg N_{\text{ао}}$ . Кремний подвергается частичному расплавлению и рекристаллизации. Выбором соответствующих примесей можно добиться того, чтобы про-

проводимость рекристаллизованной области оставалась  $n$ -типа. Концентрации примесей в этой области, резко снизившиеся на границе с исходным монокристаллом, будут плавно повышаться по мере удаления от границы, как это показано на рис. 3-23,б. При нагреве акцепторная примесь диффундирует в рекристаллизованную область дальше, чем донорная, и в результате между областями с высокой и низкой концентрациями примеси образуется базовый слой  $p$ -типа.

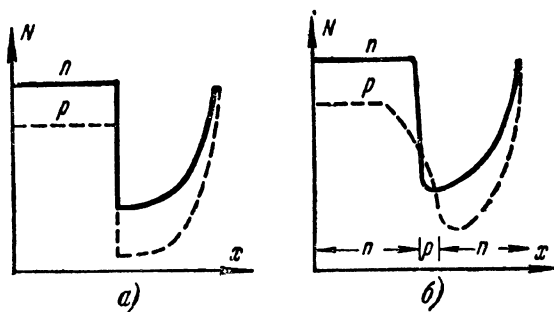


Рис. 3-23. Способ обратного расплавления и диффузии.

Ограничения способа обратного расплавления и диффузии связаны с необходимостью одновременно удовлетворить требования к коэффициентам диффузии и к коэффициентам сегрегации примесей. Так, в кремнии принципиально возможно создать только  $n$ - $p$ - $n$ -триодные структуры.

**Диффузия из расплава.** Метод сплавления, так же как и метод вытягивания, применим для создания источника примеси-диффузанта. Для этого в кремний, легированный примесью одного типа проводимости, вплавляется таблетка из примесного вещества противоположного типа проводимости (например, алюминий в кремний  $n$ -типа) или из сплава, содержащего нужную примесь. Вплавление ведется при температуре, достаточно высокой, чтобы примесь за приемлемый отрезок времени смогла продиффундировать из расплава на требуемое расстояние в глубь кремния. Естественным, что началом процесса диффузии следует считать момент достижения (при данной темпера-

туре) равновесия в системе исходный кремний — расплав.

При достаточно большом содержании примеси в расплаве поверхностная концентрация, создаваемая таким источником, равна предельной растворимости диффундирующей примеси в кремнии при данной температуре. Перемешивание и диффузия примеси в жидкой фазе обеспечивают постоянство поверхностной концентрации, и мы можем для описания распределения концентрации примеси в твердой фазе использовать уравнение (3-21). Во время диффузии примесь переходит из жидкой фазы в твердую и расплав обедняется, что могло бы привести к его затвердеванию на границе с твердым телом. Однако в большинстве случаев растворимость примеси в твердой фазе не настолько велика, чтобы переход диффундирующей части примеси в твердое тело вызвал заметное обеднение расплава. Способ диффузии из расплава широко используется для изготовления кремниевых диодов и триодов; в последнем случае сплав содержит как донорную, так и акцепторную примесь. Серьезным недостатком способа является ограниченная возможность регулировки величины поверхностной концентрации, определяемой только типом примеси и температурой проведения процесса. То, что одновременно с созданием диффузионного слоя образуется сплавной контакт к нему, является достоинством способа. В то же время использование процесса вплавления вносит недостатки, свойственные методу сплавления: зависимость от смачивания, значительную глубину проникновения расплава в кремний, возможность образования напряжений из-за различия коэффициентов теплового расширения кремния и вплавляемого материала и т. д. При проведении диффузии из расплава необходимо строго следить за температурным режимом, так как даже незначительный подъем температуры выведет систему из равновесия, в расплав перейдут новые области кремния и созданный диффузионный слой может быть проплавлен частично или даже целиком.

*Диффузия из рекристаллизованного слоя.* Этот способ во многом аналогичен способу диффузии из расплава, но свободен от некоторых его недостатков.

Так же как и в предыдущем способе, производится сплавление в кремний материала, легированного примесью, создающей тип проводимости, противоположный основному. После достижения равновесной глубины сплавления температуру системы расплав — полупроводник несколько понижают, так что на исходном монокристалле наращивается слой рекристаллизованного кремния, легированного примесью. Концентрация примесей в рекристаллизованном слое определяется их предельными растворимостями в кремнии при температуре сплавления (если концентрация примесей в расплаве не слишком мала). При дальнейшей выдержке происходит диффузия примеси из рекристаллизованного слоя, являющегося источником с постоянной поверхностной концентрацией, которая описывается уравнением (3-16). В данном способе устранена опасность того, что при случайном повышении температуры продвижение жидкой фазы уничтожит образовавшийся диффузионный слой. Иногда после образования рекристаллизованного слоя расплав каким-либо способом устраняют и затем проводят процесс диффузии.

При наличии в электродном материале как донорной, так и акцепторной примеси могут быть созданы кремниевые триодные структуры [Л. 3-40]. Очевидно, такая структура может быть только *n-p-n* типа, так как акцепторы в кремнии, как уже отмечалось, диффундируют быстрее доноров, а доноры имеют более высокую растворимость в рекристаллизованном слое.

#### д) Обратная диффузия

Неравномерное распределение примеси в полупроводнике может быть достигнуто за счет испарения примеси из образца, нагреваемого в высоком вакууме (порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст.). Подобным способом удаления легирующей примеси из объема (обратная диффузия) удобно создавать приповерхностные слои с повышенным сопротивлением. Если же полупроводник легирован двумя примесями, создающими противоположные типы проводимости, причем примесь, обладающая более высоким коэффициентом диффузии, содержится в большей концентрации, способ обратной

диффузии может быть использован для создания электронно-дырочных переходов вблизи поверхности образца.

Процесс диффузии примеси одного типа проводимости из объема полупроводника аналогичен диффузии примеси противоположного типа проводимости внутрь полупроводника и, следовательно, может описываться известными решениями диффузионного уравнения. При отсутствии ограничений потока примеси через поверхность обратная диффузия описывается уравнением (3-27), в котором вместо значения поверхностной концентрации примеси подставляется значение концентрации примеси в образце до диффузии или остаточной концентрации двух примесей:

$$N = N_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = N_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (3-71)$$

В реальных случаях испарение примеси ограничивается процессами, происходящими на поверхности. Это ограничение скорости удаления примеси может быть выражено, как было показано выше, постоянной  $K$ ; обратная диффузия при этом описывается уравнением (3-39). Отметим, что определение коэффициента  $K$  представляет значительный интерес и способ обратной диффузии может быть использован для определения значения  $K$ , например, по зависимости емкости возникающего у поверхности  $p$ - $n$  перехода от приложенного к переходу напряжения. Способом обратной диффузии были изготовлены германиевые диоды и триоды [Л. 3-41, 3-42]. Об изготовлении этим способом кремниевых приборов до настоящего времени не сообщалось. На кремнии труднее использовать способ обратной диффузии из-за меньших коэффициентов диффузии многих примесей и более серьезных ограничений на поверхности, например наличия пленки окисла.

### 3-5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В КРЕМНИИ

**Сводные данные.** Достоверные данные по диффузии ряда элементов в кремний при температуре  $1200^\circ\text{C}$  получены различными исследователями [Л. 3-3].

Таблица 3-10

Элемент	Коэффициент диффузии $D$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$\Delta H$ , эв	Предель- ная раст- воримость, $\text{см}^{-3}$	Тип прово- димости
Бор	— $2,8 \times 10^{-12}$ —	— 10,5 5,0	3,5 3,7 3,5	$10^{21}$	р
Алюминий	$1,3 \times 10^{-11}$ $1,5 \times 10^{-11}$	8,0 4,8	3,4 3,3	$7 \cdot 10^{18}$	р
Галлий	$4,1 \times 10^{-12}$ $2,5 \times 10^{-12}$	3,6 —	3,5 4,1	$10^{20}$	р
Индий	$8,3 \times 10^{-13}$	16,0	3,9	$10^{19}$	р
Таллий	$8,3 \times 10^{-13}$	16,0	3,9	$10^{17}$	р
Азот	—	—	—	$10^{19}$	—
Фосфор	$2,8 \times 10^{-12}$	10,5	3,7	$10^{22}$	п
Мышьяк	$2,7 \times 10^{-13}$	0,32	3,6	$10^{20}$	п
Сурьма	$2,2 \times 10^{-13}$	5,6	3,9	$10^{19}$	п
Висмут	$2,0 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^3$	4,6	$10^{17}$	п
Литий	$1,3 \times 10^{-5}$	$23 \times 10^{-4}$	0,66	$10^{19}$	п
Марганец	$> 2 \times 10^{-7}$	—	—	$10^{16}$	п
Железо	$1,0 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-3}$	1,1	$3 \times 10^{16}$	—
Медь	$10^{-5}$	—	0,21	$10^{18}$	р
Цинк	$10^{-6}$	—	—	$6 \times 10^{16}$	р
Золото	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-3}$	1,1	$5 \times 10^{16}$	пр
Олово	—	—	—	$2 \times 10^{19}$	—
Сера	—	0,92	2,1	$10^{16}$	—

10\*



В табл. 3-10, составленной по данным этих работ, указана экспериментальная величина коэффициента диффузии:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{kT}}. \quad (3-72)$$

Даны также величины коэффициента  $D_0$  и энергии активации  $\Delta H$ , получаемые из (3-72). Приведена величина предельной растворимости  $N_s$  ряда элементов в кремнии. Данные по величине  $N_s$  для бора, галлия, индия, таллия, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута получены при диффузии из окисла элемента, причем приведена минимальная экспериментальная величина. Для алюминия эти данные получены при диффузии из элементарного источника. Для лития и цинка указано, что величина  $N_s$  получена из измерений проводимости, а для железа, меди и золота — с помощью радиоактивных изотопов. Для марганца исследовалась рекристаллизация при охлаждении. Авторами отмечается, что коэффициент диффузии меди и цинка сильно зависит от наличия дислокаций. Для азота была определена концентрация электрически активных атомов ( $<10^{-12} \text{ см}^{-3}$ )

**Диффузия донорных примесей.** На рис. 3-24 приведены экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии от температуры для элементов III—V групп. Энергии активации, определяемые наклоном прямых, лежат в пределах 3,5—4,0 эв (80—90 ккал/моль). То обстоятельство, что энергия активации для висмута превышает эту величину, объясняется, возможно, недостаточной точностью эксперимента.

Как видно из табл. 3-10, в кремнии элементы III группы диффундируют быстрее, чем элементы V группы. Возможные причины этого различия в коэффициентах диффузии обсуждались выше.

**Фосфор.** Диффузия фосфора в кремний исследовалась рядом авторов. В [Л. 1-18] показано, что диффузия фосфора описывается уравнением (3-72) при значениях  $D_0=10,5 \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $\Delta H=3,7 \text{ эв}$ . Приведенная в табл. 3-10 величина коэффициента диффузии при  $1200^\circ \text{C}$  [Л. 3-18] весьма точно совпадает с величиной  $D=2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ , приводимой для той же температуры в работе [Л. 3-24]. Напротив, резко отличаются от данных [Л. 3-18] результаты, полученные

в [Л. 3-44]:  $D_0 = 1500 \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\Delta H = 4,4 \text{ эв}$ . Результаты [Л. 3-44] вызывают сомнение, в особенности чрезмерно высокая величина активации.

При исследовании диффузии фосфора в кремний наблюдаются некоторые аномальные явления, необъ-

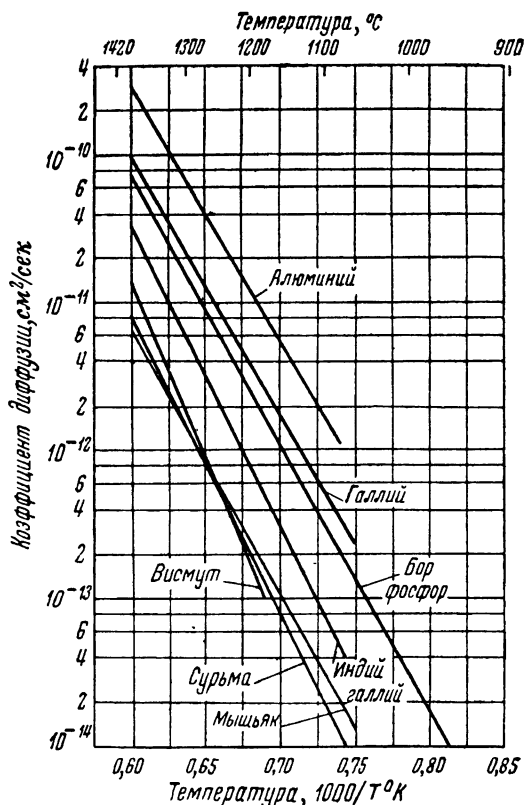


Рис. 3-24. Зависимость коэффициента диффузии элементов III—V групп от температуры.

яснимые с точки зрения рассмотренных выше решений диффузионного уравнения. Рассчитанные по уравнению (3-16) значения глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода, как правило, намного меньше величин, найденных экспериментальным путем. Кривые распределения концентрации диффузанта по глубине (рис. 3-25)

уже не могут аппроксимироваться на основе решения уравнения с постоянным коэффициентом диффузии. Создается впечатление, что в области высоких концентраций процесс диффузии фосфора определяется одним коэффициентом  $D_1$  (участок 1), а в области, близкой к  $p$ - $n$  переходу, — другим коэффициентом  $D_2$  (участок 2), причем  $D_1 > D_2$ . В работе [Л. 3-45] рассматриваются возможные причины подобной аномалии:

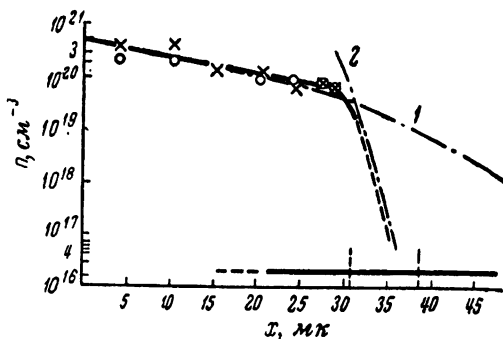


Рис. 3-25. Распределение концентрации фосфора по глубине.

1) структурная неоднородность на поверхности исходного образца, обусловленная механической обработкой (очевидно, что эта причина может быть устранена, например, тщательным травлением поверхности);

2) наличие диффузии, сопровождающейся реакцией между фосфором и кремнием; однако образования единственно возможного соединения — монофосфита кремния, а также скачков концентрации фосфора не наблюдалось;

3) зависимость коэффициента диффузии от концентрации фосфора.

Последняя причина может быть наиболее вероятной, поскольку фосфор характеризуется весьма высокой растворимостью в твердом кремнии — порядка  $1,5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в обычном диапазоне температур диффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации примеси, в особенности решения диффузион-

ного уравнения для этого случая были рассмотрены в [Л. 3-46] на примере диффузии акцепторной примеси в кремний. Очевидно, что примесь может находиться в двух состояниях: ионизированном и нейтральном. Если общая концентрация акцепторной примеси  $N_I$

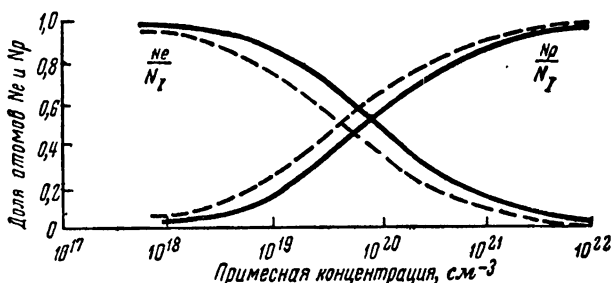


Рис. 3-26. Зависимость ионизации примесей от концентрации.

растет, уровень Ферми, определяющий соотношение ионизированной  $N_e$  и нейтральной  $N_p$  примеси, опускается. В результате с повышением концентрации доля ионизированных акцепторов  $N_e$  падает. Зависимость  $N_e$  и  $N_p$  от  $N_I$  (рис. 3-26) определяется выражениями

$$N_e = \frac{N_I}{1 + \exp\left(\frac{E_I - F_V}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)}; \quad (3-73)$$

$$N_e + N_p = N_I,$$

где  $E_I$  — энергетический уровень примеси,  $E_F$  — уровень Ферми и  $E_V$  соответствует верхнему краю валентной зоны. Предположим, что коэффициент диффузии ионизированной примеси  $D_e$  отличается от коэффициента диффузии нейтральной примеси  $D_p$ . Тогда диффузионное уравнение принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_p \frac{\partial N_p}{\partial x} + D_e \frac{\partial N_e}{\partial x} \right) = \frac{\partial N_I}{\partial t}. \quad (3-74)$$

Так как зависимость  $N_e$  и  $N_p$  нам известна, то в принципе уравнение (3-74) может быть решено. Это решение может быть получено только численными методами. Однако можно использовать приближение, которое позволит получить качественное представление

о рассматриваемых явлениях. Для этого заменим зависимость (3-73) ступенчатой функцией, т. е. будем считать, что до некоторого  $N=N_0$   $N_I=N_e$ , а при  $N>N_0$   $N_I=N_p$ . Тогда уравнение (3-74) может быть разбито, в силу нашей аппроксимации, на два:

$$\left. \begin{aligned} D_p \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} &= \frac{\partial N}{\partial t} & N > N_0; \\ D_e \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} &= \frac{\partial N}{\partial t} & N < N_0. \end{aligned} \right\} \quad (3-75)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Начальное условие } N=0 &\text{ для } x>0; t=0; \\ \text{граничное условие } N=N_s &\text{ для } x=0; t>0. \end{aligned} \right\} \quad (3-76)$$

К этому добавляется условие непрерывности диффузионного потока на границе  $N=N_1$ :

$$D_p \left( \frac{\partial N_p}{\partial x} \right)_{N=N_0} = D_e \left( \frac{\partial N_e}{\partial x} \right)_{N=N_0}. \quad (3-77)$$

Из уравнения (3-77) следует, что при наличии двух разных коэффициентов диффузии на кривой распределения появляется излом в точке  $N=N_0$ . В реальном случае излом будет, конечно, сглажен, однако на кривой зависимости концентрации от расстояния можно заметить два участка (пологий 1 и крутой 2), соответствующие двум различным коэффициентам диффузии (рис. 3-25).

*Сурьма.* Полученные в [Л. 3-18] и в [Л. 3-47] значения энергии активации для диффузии сурьмы в кремнии более или менее согласуются друг с другом: 3,9 эв и 3,5 эв соответственно. Согласно [Л. 3-18],  $D_0=5,6 \text{ см}^2/\text{сек.}$  В отличие от этих данных, в работе [Л. 3-48] были найдены значения  $D_0=0,11 \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $\Delta H=2,9 \text{ эв}$ . Расхождение, очевидно, связано с неточным заданием в граничных и начальных условиях процесса диффузии. В этой работе радиоактивная сурьма напылялась тонким слоем на образцы кремния и диффузия проводилась в кварцевых ампулах, заполненных аргоном. Авторы считали, что зависимость концентрации сурьмы от глубины проникновения описывается распределением Гаусса (3-16), не

учитывая возможного испарения сурьмы из подобного поверхностного источника. За счет испарения наклон начального участка кривой распределения концентрации уменьшается, в результате чего должны получаться заниженные значения энергии активации.

*Мышьяк.* Данные по диффузии мышьяка в кремнии, полученные в [Л. 3-18], приведены в табл. 3-10.

**Диффузия акцепторных примесей.** *Бор.* Приведенные в табл. 3-10 значения энергии активации при диффузии бора в кремнии, полученные в [Л. 3-18] и [Л. 3-49], близки по величине между собой и совпадают с величиной  $\Delta H$  для фосфора. В то же время полученное в [Л. 3-18] значение  $D_0$  меньше, чем в [Л. 3-49]. Расхождение объясняется, по-видимому, различием поверхностных концентраций бора и проявлением при больших концентрациях зависимости коэффициента диффузии от концентрации. В работе [Л. 3-49] поверхностная концентрация бора в среднем была  $5,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т. е. меньше, чем величина собственной концентрации  $n_i$  (превышающая  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  для температур диффузии). Найденное при этих условиях значение  $D_0$  вдвое меньше, чем величина  $D_0 = 10,5$ , указанная в [Л. 3-18], где производились исследования при поверхностной концентрации бора порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Это удвоение коэффициента в случае высоких концентраций легирующей примеси служит хорошим доказательством рассмотренных нами выше соображений о влиянии концентрации на коэффициент диффузии. При больших концентрациях бора на поверхности кремния образуется соединение коричневого или черного цвета, которое трудно удалить при последующей обработке.

*Галлий.* Различия в коэффициентах диффузии (табл. 3-10), полученных в работах [Л. 3-18 и Л. 3-50], как и для бора, объясняются, очевидно, зависимостью от концентрации примеси. В работе [Л. 3-50] поверхностная концентрация не превышала  $4,4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , поэтому коэффициент диффузии оказался в два раза меньше, чем в работе [Л. 3-18]:  $2,5 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$  по сравнению с  $4,1 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$  (при  $1200^\circ \text{C}$ ).

Важной особенностью галлия, резко отличающей его от остальных элементов III и V групп, является достаточно свободное проникновение сквозь пленку

двуокиси кремния. Это свойство используется в производстве кремниевых приборов.

При проведении диффузии галлия в эвакуированных ампулах наблюдается интенсивное испарение кремния даже при сравнительно низких температурах (порядка 1 100—1 200° С). Испарение кремния в присутствии паров галлия намного сильнее, чем в присутствии паров других элементов III и V групп; характерной особенностью является зависимость скорости испарения от количества диффузанта в ампуле. Наблюдается даже такое, на первый взгляд, парадоксальное явление: чем больше галлия, тем на меньшей глубине от поверхности располагается электронно-дырочный переход. (Естественно, что при уменьшении количества галлия глубина залегания перехода возрастает только до определенной величины, после чего начинает падать—уже из-за малых количеств примеси). Механизм такого сильного испарения кремния недостаточно исследован. Одним из возможных объяснений является следующее: при большом давлении паров галлия на поверхности кремния образуется слой расплава, из которого происходит интенсивное испарение. Для уменьшения испарения диффузию галлия можно проводить через специально выращенный на поверхности кремния слой окисла, предохраняющий кремний от испарения.

**Алюминий.** Диффузия алюминия в кремнии исследовалась рядом авторов, причем наблюдаются расхождения в значениях коэффициента диффузии и поверхностной концентрации, полученных различными исследователями. Так, в работе [Л. 3-5] приводятся значения  $D_0 = 2,8 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{сек}$ , что на три порядка превышает значения, полученные в [Л. 3-18]. Поверхностные концентрации в этих работах оценены примерно одинаково — около  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , однако они на несколько порядков меньше, чем предельная растворимость алюминия в кремнии в твердом состоянии [Л. 3-52]. Высказывалось предположение [Л. 3-25], что наблюдавшиеся значения  $N_s$  не являются значениями предельной растворимости в силу взаимодействия элементарного алюминия со стенками кварцевых ампул, в которых проводилась диффузия, и снижения за счет этого давления паров алюминия на несколько

порядков. С целью выяснения этого была поставлена работа [Л. 3-25], в которой кремниевые образцы и элементарный алюминий помещались в контейнер, изготовленный из монокристалла кремния с удельным сопротивлением порядка 20 *ом·см*. Кремниевый контейнер в свою очередь был заключен в танталовую трубу, открытую с одной стороны; наконец, вся система помещалась в кварцевую трубу, сквозь которую пропускался аргон или гелий со скоростью 2,5 *л/мин*. Полученные значения коэффициента диффузии совпали с величинами, указанными в [Л. 3-18]. Если учесть, что в работах [Л. 3-25 и Л. 3-18] коэффициент диффузии определялся различными методами, то следует признать степень совпадения результатов достаточно высокой и свидетельствующей об их надежности. Найденная величина  $N_s$  достигала  $2,7 \times 10^{19}$  при 1350°С, что на два порядка превышает величины, найденные в работах [Л. 3-18, 4-51]. Величина  $2,7 \times 10^{19}$  хорошо согласуется со значением растворимости алюминия в кремнии при данной температуре [Л. 3-52]. В работе [Л. 3-53] показано, что процесс диффузии алюминия связан с наличием дислокаций в объеме кремния.

**Быстродиффундирующие примеси.** Обращает на себя внимание, что величины  $D$ ,  $\Delta H$  и  $N_s$  у таких элементов, как медь, литий, цинк, марганец, железо, золото (табл. 3-10), резко отличаются от соответствующих значений для элементов III и V групп. Энергия активации этих элементов составляет в среднем 0,7—0,9 эв (15—20 *ккал/моль*), т. е. в 4,5 раза меньше энергии активации элементов III и V групп. Соответственно коэффициенты диффузии у них на несколько порядков больше, чем у элементов III и V групп. Предельная концентрация электрически активных атомов этих элементов не превышает, как правило,  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Все эти экспериментальные факты позволяют с большой вероятностью считать, что в отличие от примесей III и V групп, диффундирующих по вакантным узлам решетки, примеси типа меди, лития, цинка и т. д. перемещаются по междоузлиям. Приведем экспериментальные данные по коэффициентам диффузии отдельных элементов, не входящих в III и V группы таблицы Менделеева.



**Цинк.** Цинк диффундирует в кремний быстро (предположительно по междоузлиям) [Л. 3-54]. Образцы кремния помещались в отпаянную кварцевую ампулу, содержащую навеску чистого (99,999%) цинка. Количество цинка регулировалось таким образом, чтобы давление паров при температуре диффузии менялось от 0,5 до 1,5 ат, однако заметного влияния на процесс диффузии изменение давления паров не оказало.

Точно так же невозможным оказалось построить зависимость коэффициента диффузии от температуры и, следовательно, определить энергию активации. Найденные величины  $D$  характеризуются сильным разбросом. Средняя величина коэффициента диффузии при 1200°С для 30 экспериментов по диффузии цинка в кремний составляла  $6,1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек, для 8 экспериментов по обратной диффузии —  $4,3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек. Хотя с увеличением температуры коэффициент диффузии проявляет тенденцию к росту, тенденция эта слишком слабо выражена. Объяснения наблюдаемых аномалий в [Л. 3-54] не дается. Высказывается предположение о существовании на поверхности кремния барьера, осложняющего диффузию цинка; весьма возможно, что этот барьер связан с поверхностной пленкой SiO<sub>2</sub>. В пользу этого предположения говорит тот факт, что сплавление цинка с кремнием наблюдалось только на свежесколотой поверхности. Интересным фактом является наличие некоторого «инкубационного» периода при обратной диффузии: процесс протекает таким образом, как будто сначала удалялась поверхностная пленка и только затем начиналась быстрая диффузия. Было показано, что цинк совершенно не реагирует с кварцевой ампулой (при выдержке в течение сотен часов при 1250°С), следовательно, цинк не способен вытеснить кислород из SiO<sub>2</sub> и пленка SiO<sub>2</sub> может представлять серьезное препятствие для диффузии цинка. Растворимость цинка в кремнии имеет максимум при 1300°С и составляет 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Корреляции между растворимостью и давлением паров цинка не обнаружено.

**Литий.** Литий диффундирует в кремний по междоузлиям в виде однозарядного иона. При исследовании диффузии лития применяется метод дрейфа в элек-

трическом поле [Л. 3-55]. На верхнюю плоскость бруска кремния помещается кубик лития, и брусок прогревается 30 сек в атмосфере гелия при 800°С. Литий вплавляется в кремний, и из зоны расплава, как из точечного источника, диффундирует в объем, образуя диффузионную область в виде полусферы. Далее брусок охлаждается, и к нему прикладывается поле  $E$ , направленное вдоль длинной грани. Под действием поля диффузионная область смещается вдоль бруска; исходное и конечное положения  $p$ - $n$  перехода определяются визуально с помощью осаждения титаната бария. Зная смещение центра полусферы  $x$  и время дрейфа  $t$ , найдем подвижность  $\mu$  и далее коэффициент диффузии:

$$\mu = \frac{x}{zqEt},$$

где  $zq$  — заряд иона. С помощью соотношения Эйнштейна  $D = \mu kT / zq$  можно определить коэффициент диффузии лития.

Найденные указанным методом значения коэффициента диффузии [Л. 3-55] хорошо согласуются со значениями, полученными ранее в [Л. 3-56] и с рассчитанными в [Л. 3-57]: расчетный  $D_0$  равен  $7,2 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек, экспериментальный  $D_0$  равен  $2,3 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек. Значения  $D_0$  и  $\Delta H$  приведены в табл. 3-10.

**Медь.** Измерения, проведенные по методу дрейфа в электрическом поле, показали что медь в кремнии диффундирует по междоузлиям в виде положительно-го иона. Скорость диффузии меди определяется [Л. 3-58] равновесием между концентрацией вакансий и концентрацией меди в узлах и междоузлиях. Изучение диффузии меди в кремнии затрудняется осаждением меди в узлах решетки при охлаждении кремния. Как показано работами [Л. 3-58, 3-59], в процессе осаждения меди важную роль играют дислокации, являющиеся местами скопления атомов меди (это используется для наблюдения дислокаций в кремнии с помощью инфракрасной техники). Накопление меди на дислокациях объясняется тем, что дислокации действуют как источники (и резервуары) вакансий.

Доля электрически активных атомов меди в кремнии невелика —  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , несмотря на довольно высокое значение предельной растворимости ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Измерения коэффициента диффузии меди, проведенные в [Л. 3-59], в диапазоне температур от  $900^\circ \text{C}$  до  $1050^\circ \text{C}$  дали приближенное значение  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ . В других работах [Л. 3-60] приводятся значения коэффициента диффузии  $3 \times 10^{-5}$  и  $5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  (при  $900^\circ \text{C}$ ).

*Золото, серебро, железо.* Диффузия золота и серебра в кремнии исследована в работах [Л. 3-61 — 3-63]. Золото быстро диффундирует в кремний — даже при температуре  $800^\circ \text{C}$  его коэффициент диффузии составляет  $10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Величины  $D_0$  и  $\Delta H$  для золота приведены в табл. 3-10. Растворимость золота в кремнии составляет примерно  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $1250^\circ \text{C}$ . Серебро диффундирует в кремнии несколько медленнее, чем золото. В интервале температур  $1100 — 1350^\circ \text{C}$  коэффициент диффузии серебра изменяется в пределах от  $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$  до  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Согласно [Л. 3-63], при диффузии серебра в кремний  $D_0 = 2,0 \times 10^{-3}$  и  $\Delta H = 1,6 \text{ эв}$ . Растворимость серебра в кремнии достигает максимальной величины  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $1350^\circ \text{C}$ , а при  $1200^\circ \text{C}$  растворимость составляет  $6,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация электрически активных атомов серебра не превышает  $(3—4) \times 10^{-14} \text{ см}^{-3}$ . Диффузия железа исследовалась в [Л. 3-58]. Кривые распределения концентрации железа значительно отличались по форме от функции ошибок, поэтому была проведена лишь грубая оценка коэффициента диффузии, согласно которой величина его превышает  $5 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $1000^\circ \text{C}$ . В работе [Л. 3-33] показано, что осаждение таких примесей, как золото, железо и медь, в районе диффузионного *p-n* перехода резко ухудшает обратные характеристики перехода, вызывая появление локализованных токов утечки. Предполагается, что появление токов связано с туннельным эффектом, вызванным высокой напряженностью электрических полей в местах осаждения металлов. В силу вышесказанного важную роль играют вопросы удаления примесей типа золота, меди и железа из кремния. Такой процесс может быть осуществлен, если на поверхности

кремния создать расплав или химическое соединение, в котором легко растворялись бы эти примеси (метод геттерирования или экстракции). Тогда за счет возникающего градиента концентрации примесь начнет диффундировать из объема к поверхности и затем удаляться. В работе [Л. 3-64] показано, что для целей экстракции могут использоваться тонкие слои никеля, цинка или стеклообразных соединений  $\text{SiO}_2$  с бором или фосфором, нанесенные на поверхность кремния. Наилучшие результаты достигались в последнем случае. Использовались стеклообразные слои, полученные взаимодействием окислов бора и фосфора с  $\text{SiO}_2$ . Осаждение, проведенное в потоке сухого азота при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, приводило к улучшению обратных характеристик переходов, испорченных предварительно диффузией меди или железа. Окислы бора и фосфора наносились в жидком виде непосредственно на поверхность кремния. Процесс экстракции зависит от времени и температуры. Следует отметить, что диффузия осажденных металлов не является фактором, ограничивающим скорость процесса, поскольку коэффициенты диффузии всех металлов лежат в пределах  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и мало меняются с температурой. Вероятнее всего, процесс определяется временной и температурной зависимостью химических реакций на поверхности, приводящих к захвату атомов металлов. Подобное предположение подтверждается тем, что характер экстракции различен для  $\text{P}_2\text{O}_5$  и для  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Важно подчеркнуть, что экстракция имеет место лишь когда стеклообразное покрытие на поверхности находится в жидкой фазе.

### 3-6. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Высокая точность и воспроизводимость результатов, свойственная процессам диффузии, во многом объясняется тем, что эти процессы протекают с малой скоростью. Если, например, время равновесного плавления не превышает в любом случае 10—15 мин, то длительность диффузионных отжигов практически лежит в пределах от 30—40 мин до многих часов. Это

обстоятельство, естественно, облегчает задачу регулирования глубины диффузии. Укажем также на тот факт, что усредненная глубина расположения диффузионного перехода пропорциональна  $\sqrt{t}$ , т. е. ошибка во времени выдержки сравнительно мало отражается на точности задания глубины перехода.

Наиболее строгие требования должны предъявляться к точности поддержания температуры диффузии. Поскольку температура входит в показатель экспоненты в выражении зависимости  $D=D(T)$ , ее изменения значительно сильнее сказываются на глубине перехода, чем изменения времени выдержки. Кроме того, от температуры во многих случаях сильно зависит поверхностная концентрация примеси.

Особенно важную роль играет точность задания параметров процесса диффузии при создании диффузионных слоев малой толщины. Например, производство высокочастотных кремниевых дрейфовых триодов требует создания эмиттерных диффузионных слоев толщиной порядка 1,0—1,5 мк с достаточно малым разбросом. Поэтому на печах современной конструкции [Л. 3-65] используются регуляторы температуры, способные поддерживать температуру с точностью порядка  $\pm 2^\circ\text{C}$  на уровне  $1200^\circ\text{C}$  (относительная погрешность порядка  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ). Обычно используются печи с программными регуляторами, что позволяет задавать определенные режимы диффузионных процессов. Особенностью процессов диффузии в кремний является требуемая для их проведения высокая рабочая температура, обычно лежащая в диапазоне  $1000—1350^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство ограничивает выбор нагревательных элементов печи. Наиболее широко применяются высокотемпературные печи с силитовыми нагревателями. Для проведения диффузии в ампулах или на воздухе применяются силитовые печи камерной конструкции с вертикально или горизонтально расположенными нагревателями. Для диффузии в потоке газа-носителя обычно используются муфельные силитовые печи с двумя или тремя температурными зонами. Иногда для повышения производительности в печи предусматривается несколько параллельных муфельных труб. Выпускаются также печи

с секционированными нагревателями: например, печь может иметь три нагревательные секции в зоне предварительного нагрева и три секции в высокотемпературной зоне. Подобная конструкция нагревателей позволяет точно регулировать распределение температуры вдоль оси печи. Типовая печь [Л. 3-65] для диффузии в газе-носителе имеет перепад температуры  $\pm 2,5^\circ \text{C}$  (при уровне  $1300^\circ \text{C}$ ) на длине рабочей зоны 160 мм.

Загрязнения, вносимые в кремний из газовой атмосферы, нагревателя, стенок рабочей камеры и т. д., могут серьезным образом влиять на результаты диффузии. При диффузии в кварцевых ампулах необходимо обработать внутренние стенки ампулы в смеси  $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 4 : 1$  в течение 10—15 мин, затем промыть деионизированной водой 8—10 раз и тщательно высушить. Чистота кварца, из которого изготовлены ампулы, должна быть максимально высокой; обычно применяется кварц с содержанием наиболее вредной примеси — бора и алюминия — порядка  $10^{-5}\%$ .

Как было показано Алленом [Л. 3-66], источником бора может явиться боросиликатное стекло, из которого обычно выполняются вакуумные системы для откачки и отпайки ампул. Бор выделяется из стеклянных стенок системы при комнатной температуре, а в некоторых случаях даже при температуре жидкого азота. В системе, очевидно, образуются летучие соединения бора, которые могут затем попасть на поверхность кремния. В результате этого при нагреве кремниевых образцов до высоких температур (порядка  $1300^\circ \text{C}$ ) на их поверхности образуются диффузионные слои  $p$ -типа. Длительная откачка системы малоэффективна: стекло продолжает выделять соединения бора. Предохранить образцы от диффузии бора можно окислением кремния или обработкой внутренней поверхности системы длительным кипячением в деионизированной воде.

При диффузии в потоке газа-носителя важно следить за чистотой газа или газовой смеси; кроме того, источниками загрязнения могут являться нагреватели и стенки системы или камеры печи.

При диффузии на воздухе или в окислительной атмосфере на поверхности кремния образуется слой

окисла, предохраняющий от диффузии вредных примесей. Было, однако, показано [Л. 3-33], что подобная защита эффективна до определенной температуры.

Большое значение при достижении воспроизводимых результатов при диффузии имеет обработка поверхности кремния. В работе [Л. 3-61] указывается на то, что поверхностные нарушения могут вызывать локальные изменения коэффициента диффузии и поверхностной концентрации примеси. Такими нарушениями являются царапины, неизбежные при недостаточно тщательной механической обработке поверхности. Вполне вероятно, что коэффициент диффузии примеси возрастает в находящихся под царапинами областях кремния с нарушенной кристаллической решеткой. В результате происходит локальное возрастание глубины диффузионного слоя. Это явление опасно при создании диффузионных триодов, так как достаточно эмиттерной области хотя бы в одной точке достичь коллекторного перехода, как произойдет замыкание областей эмиттера и коллектора. Для выявления связи между поверхностными царапинами и локальным изменением глубины залегания перехода в [Л. 3-67] применялась следующая методика. Электронно-дырочный переход, полученный диффузией сурьмы в кремний, выявлялся с помощью окрашивания косого шлифа. Затем плоскость шлифа защищалась воском и поверхность образца травилась в слабом травителе ( $\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{AgNO}_3=11:13:20:8$ ), под действием которого происходило преимущественное травление царапин и других механических нарушений. Воск удалялся и исследовалась связь между рисками на поверхности и изменениями толщины диффузионного слоя. Была найдена корреляция между этими явлениями.

Для устранения локальных нарушений диффузионного слоя необходимо тщательно полировать поверхность. Подготовку поверхности кремния перед диффузией целесообразно производить в следующей последовательности [Л. 3-62]:

- 1) шлифовка на чугунном круге карборундовым абразивом с размером зерна порядка 10 мк;

- 2) шлифовка на стеклянном или кварцевом круге микропорошком с размером зерна порядка 7 мк;

3) грубая полировка на круге из фторопласта смесью воды, глины и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц порядка 1 мк;

4) тонкая полировка на круге с вязким покрытием алмазной пудрой с размером зерна 0,5 мк.

Далее образцы промываются и травятся 5—10 сек в слабом травителе для удаления частиц абразива и загрязнений.

После травления вид полированной поверхности ухудшается — становятся заметными риски, царапины и другие механические повреждения. Избежать этого и получить очень хорошую степень обработки поверхности можно с помощью метода электрохимической полировки [Л. 3-69]. При такой полировке по быстро вращающемуся полировальному диску тонким слоем разливается электролит — например, разбавленная HF. Отполированные механически пластины кремния смонтированы на оправке, и к пластинам подсоединен анодный контакт. При вращении диска оправка с пластинами всплывает в электролите; расстояние от пластины до диска определяется вязкостью электролита и скоростью вращения. Процесс электрополировки, вероятнее всего, протекает следующим образом: происходит анодное растворение кремния, и образовавшиеся продукты растворения быстро уносятся вращающимся электролитом, что предотвращает селективное вытравливание. В результате поверхность пластин после электрополировки свободна от царапин, рисок и прочих следов механической обработки. Исследование обработанных описанным способом пластин под электронным микроскопом при увеличении в 5300 раз показало отсутствие каких-либо нарушений поверхности.

Причиной локального изменения поверхностной концентрации могут являться также загрязнения поверхности — пыль, грязь, частицы абразива и т. д.

Достаточно чистая поверхность образца обычно создается с помощью сильного травления в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот. Примерная последовательность обработки может быть следующей:

а) обезжиривание в кипящем перегнанном трихлорэтилене; б) сушка; в) травление в составе



$\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 2$  в течение 3—4 мин; г) промывка в бидистиллированной воде (контролируется по наличию ионов кислоты); д) промывка в проточной деионизированной воде (с исходным сопротивлением 6—10 Мом); е) сушка под инфракрасной лампой.

Образцы обычно хранят в кварцевой или фторопластовой таре в очищенном от пыли помещении. Использование бумажных фильтров приводит к тому, что на поверхности кремния остаются ворсинки.

В заключение укажем на необходимость тщательной обработки поверхности образцов после первой стадии двухступенчатой диффузии. В процессе предварительной диффузии на поверхности может конденсироваться примесь или образовываться соединение примеси с кремнием. Эти местные изменения состояния поверхности кремния необходимо устранить, в противном случае на второй стадии диффузии неизбежно появление неоднородностей в распределении концентрации примеси. Приведем пример обработки пластин кремния после первой стадии диффузии [Л. 3-70]: а) ультразвуковая промывка; б) промывка в дистиллированной воде; в) ультразвуковая промывка в дистиллированной воде; г) ультразвуковая промывка в ацетоне.

### 3-7. МЕТОД ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Метод эпитаксиального выращивания заключается в создании на полупроводниковой подложке путем высаживания из газовой фазы слоя полупроводника с кристаллической решеткой, оси которой являются продолжением осей кристаллической решетки подложки. Возможность введения примесей в выращиваемый слой позволяет изменять концентрацию и тип примеси, т. е. создавать области полупроводника с заданными свойствами. Эпитаксиальный метод в настоящее время используется для создания диодов, туннельных диодов, диффузионных транзисторов и т. д. Преимущества метода эпитаксиального выращивания могут быть наглядно показаны на примере изготовления диффузионных транзисторов. Рассчитано [Л. 3-71], что в идеальном случае для получения времени переключения порядка наносекунд в обычном диффузион-

ном транзисторе толщина коллекторной области должна быть порядка 2 мк, т. е. по крайней мере в 30 раз меньше, чем у производимых в настоящее время диффузионных транзисторов. Эпитаксиальный метод позволяет довольно просто решить подобную задачу. Толщина пластинки, образующей коллектор транзистора, остается достаточно большой (порядка 200 мк), но удельное сопротивление материала, из которого изготовлена эта пластинка, задается намного меньшим, так что влияние коллекторной области на процессы переключения или рассеяния мощности сводится к минимуму. Далее на пластине выращивается тонкая пленка полупроводника с высоким удельным сопротивлением, в которой обычными методами диффузии создаются эмиттерная и базовая области. Время переключения таких транзисторов примерно в десять раз меньше, чем у обычных диффузионных.

Эпитаксиальное выращивание тонких слоев кремния может быть осуществлено рядом способов:

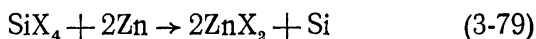
а) термическое разложение [Л. 3-72] галоидов кремния



где X — галоген (обычно хлор или иод);

б) испарение в высоком вакууме [Л. 3-73] кремния;

в) реакция восстановления [Л. 3-74] галоидов кремния



или



г) реакция диспропорционирования [Л. 3-75 ÷ 3-78]

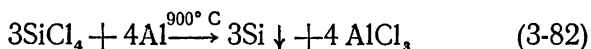


Термическое разложение галоидных соединений кремния широко используется для получения чистого поликристаллического кремния. Применение способа разложения для выращивания эпитаксиальных слоев до настоящего времени в литературе не описано.

Испарение кремния в высоком вакууме позволяет в принципе широко изменять свойства получаемых слоев; в то же время этому способу свойственны не-

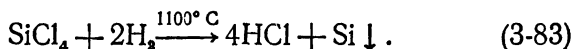
достатки. Во-первых, для получения эпитаксиальных слоев необходимо производить испарение на подложку, нагретую до высокой температуры—всего на 30—50° С ниже температуры плавления кремния. Это требование вытекает из известного положения о том, что чем меньше переохлаждение, тем (в данном способе) совершеннее структура надстраиваемой кристаллической решетки. При недостаточно высокой температуре подложки на ее поверхности вырастают мелкие поликристаллы и в слое создаются значительные натяжения. При нагреве подложки резко возрастает вероятность загрязнения ее и выращенного слоя за счет диффузии вредных примесей; кроме того, происходит нежелательная термообработка кремния. Практическим недостатком способа является также малая скорость роста эпитаксиального слоя.

Наибольший интерес представляют последние два способа выращивания эпитаксиальных слоев. При выращивании полупроводниковых слоев за счет реакции восстановления может быть использован в качестве восстановителя алюминий. Пары  $\text{SiCl}_4$  диссоциируют под влиянием высокой температуры, и образующийся хлор вступает в соединение с алюминием:



Образующийся кремний высаживается в наиболее нагретой части системы. К недостаткам способа относится то, что алюминий является одновременно и реагирующим элементом и легирующей примесью, причем содержание его в выращенном кремнии колеблется от 2 до 20%.

В 1951 г. А. В. Красиловым, А. А. Маклаковым и А. И. Мельниковым [Л. 3-79] был предложен способ выращивания полупроводниковых слоев, по которому четыреххлористый германий или кремний восстанавливается водородом. Процесс происходит в потоке  $\text{SiCl}_4$  и водорода при атмосферном давлении (рис. 3-27). Водород захватывает пары  $\text{SiCl}_4$  и несет их через кварцевую трубку, нагреваемую до высокой температуры—1100° С. Между нагретым водородом и парами  $\text{SiCl}_4$  происходит реакция:



Образующийся  $\text{HCl}$  уносится из сферы реакции в атмосферу вместе с избытком водорода, а кремний осаждается на стенках нагретой части системы, образуя зону кристаллизации. Поток водорода идет в печь тремя путями. По центральному газопроводу водород непосредственно поступает в печь. По нижнему (на рис. 3-27) он предварительно проходит через сосуд с жидким  $\text{SiCl}_4$  и захватывает его пары. Наконец, при пропуске водорода по верхнему пути можно насыщать его парами легирующей примеси, например

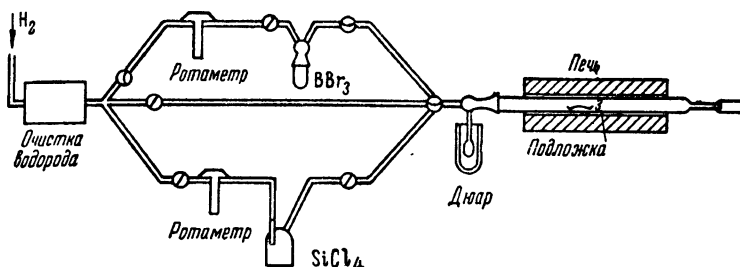


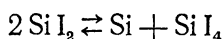
Рис. 3-27. Установка для выращивания эпитаксиальных слоев в потоке водорода.

парами  $\text{BBr}_3$  или  $\text{AsCl}_3$ . При разложении  $\text{BBr}_3$  или  $\text{AsCl}_3$  (подобно  $\text{SiCl}_4$ ) вместе с кремнием осаждается бор или мышьяк: таким образом можно задавать тип проводимости и распределения концентрации примеси выращенного слоя. Если верхний путь закрыт, идет выращивание чистого кремния; нижний путь служит для очистки кварцевой трубы продувкой через нее водорода. Сам водород проходит предварительную тщательную очистку от механических загрязнений и, главное, от следов воды и кислорода, наличие которых вызывает окисление кремния и нарушение процесса выращивания. Качество очистки водорода является важным условием нормальной работы установки. В системе создают избыток водорода по сравнению со стехиометрически необходимым количеством для реакции с  $\text{SiCl}_4$  — 60 л/ч при достаточном потоке 2,0—3,5 л/ч.

В 1954 г. Красиловым, Шефталем и Кокоришем были проведены эксперименты по выращиванию монокристаллических слоев на ориентированных под-

ложках, а также по созданию электронно-дырочных переходов. Была показана возможность создания монокристаллических слоев, структура которых, согласно электронограммам, мало отличается от структуры подложки. Было также выяснено, что введение легирующей примеси не нарушает процесс ориентированного наращивания. Это позволило создать электронно-дырочный переход на основе кремния *p*-типа с выращенными слоями, легированными фосфором.

Использование обратимой реакции диспропорционирования



основано на том обстоятельстве, что при фиксированном количестве йода равновесие в реакции (3-81) сдвигается вправо по мере уменьшения температуры. Таким образом создается возможность осуществления непрерывного переноса кремния из высокотемпературной области источника в область осаждения, поддерживаемую при меньшей температуре. Скорость переноса будет зависеть от температуры обеих областей, давления пара йода и степени обмена продуктами реакций между областями. Реакция диспропорционирования отличается от реакций, рассмотренных выше. Если даже мы сделаем реакцию восстановления повторяющейся за счет рециркуляции галогена, остается основное различие, заключающееся в том, что осаждение кремния при реакции диспропорционирования происходит в более холодной части системы. При этом можно меньше опасаться загрязнений, вносимых за счет диффузии посторонних примесей. Эксперименты по выращиванию кремниевых эпитаксиальных слоев с использованием реакции диспропорционирования описаны в [Л. 3-76÷3-78]. В этих работах выращивание проводилось в замкнутом объеме. Выбор замкнутой системы объясняется большей простотой контроля реакции и возможностью получения слоев, более чистых по составу. Способ выращивания в потоке газа-носителя также может быть использован. Например, были изготовлены туннельные диоды [Л. 3-78] путем выращивания эпитаксиальных слоев германия в потоке водорода, несущего пары йодида германия.

Общий вид установки для эпитаксиального выращивания кремния, использовавшейся в работах [Л. 3-75; 3-76; 3-77; 3-78], изображен на рис. 3-28. Кварцевая труба диаметром 2,5 см и длиной 18 см, эвакуированная и отпаянная, размещается вертикально в печи с двумя температурными зонами. Кремниевые подложки подвешиваются в верхней части трубы на кварцевых крючках. Расстояние от подложек до источника фиксируется кварцевым стержнем. Площадь подложки 1—10 см<sup>2</sup>. Вес кусочков кремния, использовавшихся в качестве источника, 50—100 г. Кроме того, в трубу помещалось некоторое количество йода (в процессе экспериментов оно варьировалось от 5 до 300 мг). При подготовке системы йод располагается у закрытого конца трубы и во время откачки охлаждается, чтобы предотвратить испарение. Труба откачивается до давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. и затем отпаяется. В ряде случаев в эвакуированную трубу вводится под небольшим давлением водород или инертный газ, после чего производится отпайка. Нагрев производится с помощью секционированной нихромовой спирали, размещенной непосредственно на кварцевой трубе. Источник поддерживается при температуре 1100° С. Как показали эксперименты с германием [Л. 3-75], точность задания температуры не особенно критична для процесса выращивания. Температура подложек, как уже отмечалось, должна быть ниже температуры источника; в описываемых работах она составляла 800° С.

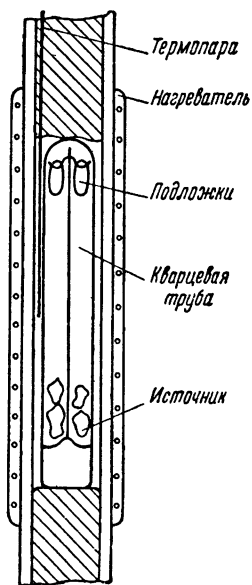
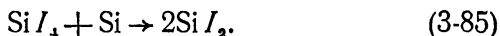


Рис. 3-28. Установка для выращивания эпитаксиальных слоев йодидным методом.

Механизм переноса кремния и примесей и законы роста эпитаксиального слоя упрощенно могут быть описаны следующим образом. При нагреве источника до высокой температуры кремний и примеси реаги-

руют с йодом. Образуются йодиды кремния и примеси, которые сразу же испаряются. Взаимодействие кремния с йодом приводит к образованию дийодида кремния по следующей схеме:



Примеси III и V групп, взаимодействуя с йодом, образуют соответствующие трийодиды. Свободные энергии образования трийодидов таких примесей, как бор, фосфор, сурьма и мышьяк, в обычном состоянии отрицательны (т. е. реакция образования может протекать) и сравнимы между собою [Л. 3-77]. Данные при высокой температуре для большинства соединений неизвестны, но мы можем предположить, что в силу сходства химической природы трийодидов их свободные энергии изменяются с температурой одинаковым для всех трийодидов образом и при 1100°С равны по порядку величины. При этой температуре значение свободной энергии образования остаются отрицательными, т. е. йодиды примеси будут образовываться так же легко, как и йодиды кремния, а следовательно, отношение концентраций йодидов примеси и кремния в паровой фазе будет соответствовать отношению концентраций атомов примеси и кремния в источнике.

Отметим, что источник примесных атомов может быть создан в принципе тремя способами:

а) элементарная примесь помещается отдельно от кремния;

б) примесь легирует кремний;

в) вводятся йодиды примеси.

Экспериментальное опробование указанных способов показало, что подходящим является использование кремния, легированного примесью. В этом случае атом примеси реагирует с атомом йода только тогда, когда перейдут в йодиды окружающие его атомы кремния. Создавая определенные распределения концентрации примеси в кремнии источника, мы можем регулировать распределение примеси в эпитаксиальном слое. Использование отдельных элементарных примесей не совсем удобно, так как обычно примесь

быстро испаряется и степень легирования слоя в начале процесса выращивания может быть из-за этого больше, чем в конце. Кроме того, такой способ не позволяет быстро прекратить в случае необходимости испарение источника (например, при смене источников, о чем будет сказано ниже). В работе [Л. 3-77], посвященной исследованию переноса примесей, использовался одновременно чистый и легированный кремний, взятые в определенном весовом соотношении. Результаты экспериментов были, в общем, аналогичны результатам, полученным для однородного источника, легированного примесью в том же весовом соотношении. Отличия наблюдались только при соотношении чистого кремния к легированному, превышающем 100:1, когда получались слаболегированные образцы. Авторы предполагают, что в этих случаях основную роль играют не весовые соотношения, а соотношение поверхностей чистого и легированного кремния.

Сам процесс переноса йодидов происходит путем диффузии и конвекции, следовательно геометрия и расположение кварцевой трубы сильно влияют на скорость переноса и в результате на свойства выращиваемого слоя. Большой диаметр кварцевой трубы и ее вертикальное расположение уменьшают турбулентность и обеспечивают более однородную плотность йодидов в области осаждения. При горизонтальном расположении кварцевой трубы с вертикально подвешенными подложками наблюдается большой градиент концентрации  $\text{SiI}_2$  вдоль подложек, вызванный турбулентностью и конвекционными токами. В результате в верхней части подложки происходит более быстрый рост эпитаксиального слоя и на поверхности слоя возникают неровности с размерами порядка десятков и сотен микрон, распространяющиеся в конце концов на всю подложку.

Заключительным этапом процесса образования эпитаксиального слоя является осаждение атомов кремния и примеси в менее горячей части трубы на поверхность кремниевой подложки. При температуре порядка 800°С равновесное давление паров йодидов снижается, определенное количество молекул йодида высаживается из паровой фазы на поверхность под-



ложки. Если на поверхности соединяются две молекулы  $\text{SiI}_2$ , к решетке подложки достраивается атом кремния. Если же молекула  $\text{SiI}_2$  соединяется с молекулой йодида примеси, в решетку включается примесный атом. Из экспериментальных данных [Л. 3-77], приведенных на рис. 3-29, 3-30, следует, что оба процесса протекают одинаково и концентрация примеси

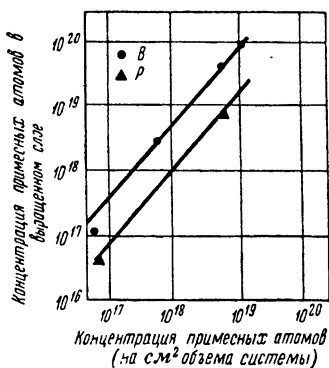


Рис. 3-29. Зависимость концентрации примеси в эпитаксиальном слое от концентрации свободных примесных элементов в источнике.

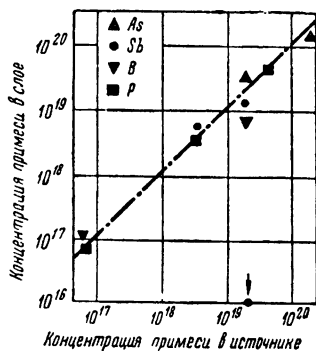


Рис. 3-30. Зависимость концентрации примеси в эпитаксиальном слое от концентрации примеси, легирующей кремний источника.

в эпитаксиальном слое следует за концентрацией примеси в источнике. Вероятность реакции молекулы  $\text{SiI}_2$  с молекулой  $\text{SiI}_2$  или с молекулой йодида примеси определяется, следовательно, отношением концентраций этих молекул в паровой фазе, и, видимо, ни один из этих процессов не является энергетически более выгодным.

Единственным исключением является легирование эпитаксиального слоя алюминием: было найдено, что при содержании алюминия в источнике порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  концентрация его в слое была на 4 порядка ниже. Это явление объясняется, очевидно, тем, что  $\text{AlI}_3$  существенно отличается от прочих трийодидов примесей. Абсолютная величина свободной энергии его образования более чем в 2 раза превышает соответствующую величину для других йодидов [Л. 3-81]. При этом свободная энергия образования  $\text{AlI}_3$  также

отрицательна. Таким образом,  $AlI_3$  — соединение гораздо более стабильное, нежели другие йодиды, т. е. оно легко образуется в источнике, но с трудом разлагается в зоне осаждения. Столкновения между  $SiI_2$  и  $AlI_3$  происходят с той же вероятностью, что и в случае других примесей, однако вероятность протекания химической реакции взаимодействия и образования атома алюминия гораздо меньше, чем для прочих примесей. В закрытой системе концентрация  $AlI_3$  будет постепенно увеличиваться, в результате чего произойдет плавное повышение концентраций легирующих атомов алюминия в эпитаксиальном слое.

Поскольку поверхность подложки является источником центров кристаллизации, очевидно, что рост и совершенство структуры эпитаксиального слоя будут тесно связаны со свойствами поверхности. Заметное влияние на скорость роста и свойства слоя оказывает ориентация поверхности относительно кристаллографических плоскостей. Для германия найдено [Л. 3-80], что скорость роста минимальна по направлению (100), возрастает по направлению (111) и наиболее быстро рост происходит в направлении (110). При этом в плоскости (111) рост слоя почти всегда сопровождается образованием треугольных пирамид; для роста в плоскости (100) характерно возникновение пирамид и довольно частое нарушение эпитаксиальности слоя. Наконец, при росте в плоскости (110) образование пирамид не наблюдается, и слой получается более однородным по толщине.

Выращивание германиевых слоев производилось на травленных, полированных и даже шлифованных подложках со скоростью порядка 50—200 *мк/день*.

При выращивании кремниевых эпитаксиальных слоев основная трудность связана с наличием пленок окисла кремния на поверхности подложки. Окисел кремния легко образуется при высоких температурах в присутствии следов кислорода и паров воды и исключительно стабилен. Пленки окисла оказывают сильное влияние на процесс возникновения зародышей. Они могут действовать как дополнительные центры кристаллизации, вызывая образование многочисленных мелких кристалликов кремния. Кроме того, окисел может кристаллизоваться одновременно

с кремнием, нарушая растущую кристаллическую решетку. Если кварцевая труба недостаточно хорошо эвакуирована или пластины кремния плохо очищены и высушены, на поверхности эпитаксиального слоя ясно различаются призматические наросты, выросшие на местах микроскопических отверстий в окисной пленке. На поверхности кремния после химического травления в смеси плавиковой и азотной кислот остается слой окисла толщиной  $\sim 10\text{\AA}$ . Достаточно чистая от окисла поверхность подложки может быть получена травлением кремния в смеси 1 ч. плавиковой и 5 ч. азотной кислот с последующей ультразвуковой очисткой в плавиковой кислоте и метиловом спирте. При выращивании германиевых эпитаксиальных слоев весьма эффективным для получения чистых подложек оказывается предварительное травление в парах йода. Для этого повышают на некоторое время температуру подложек, стравливают поверхностный слой германия, и затем наращивание идет уже на очищенную поверхность. На кремнии попытка получить чистую поверхность аналогичным способом приводит к эрозии поверхности. Очевидно, кремний реагирует с йодом и затем испаряется только в тех местах, где в пленке окисла имелись нарушения; при этом пленка окисла остается в целом нетронутой. Если на такую подложку, подвергнутую газовому травлению, провести высаживание, углубления, образованные в результате эрозии, заполняются и в этих местах продолжается рост слоя. В дальнейшем эпитаксиальный слой образуется на всей поверхности подложки, а окисная пленка окажется заключенной внутри слоя на границе с подложкой. В общем, процесс выращивания слоя кремния на подложке, ориентированной, скажем, на плоскости (111), происходит следующим образом. Сначала зарождаются кристаллики в местах нарушения окисной пленки. Далее они разрастаются, образуя своеобразные «кружева», и наконец заполняют всю поверхность. При этом наблюдаются характерные для плоскости (111) трехгранные пирамиды. Наряду с этим может происходить другая форма образования зародышей, когда рост начинается с возникновения небольших, сильно

вытянутых пирамид. Слой в окончательной стадии роста имеет серый оттенок, причем структура его более мелкая, чем в предыдущем случае. Скорость роста при этом типе образования слоя также меньше. В настоящее время трудно объяснить эти различия в росте, так как они проявляются при одинаковых условиях проведения процесса.

Влияние поверхности подложки на процессы выращивания наглядно проявляется при изучении поперечных и косых шлифов эпитаксиальных слоев. Граница между слоем и подложкой четко определена. Как показали опыты с германием, на границе наблюдается повышение концентрации примеси. Кроме того, при недостаточно тщательной обработке поверхности на границе возникает высокая плотность дислокации; далее плотность дислокаций в слое спадает, оставаясь, тем не менее, на 2 порядка выше, чем в подложке (интересно отметить, что на содержание дислокаций в слое германия почти не влияет плотность дислокаций в подложке, хотя «прорастание» дислокаций сквозь границу наблюдалось). Травление германиевой подложки в нагретой смеси йода с водородом уничтожает скопление дислокаций на границе, из чего можно заключить, что эта обработка обеспечивает необходимую чистоту поверхности. На кремнии также испытывалось воздействие водорода на поверхность подложки. Для этого перед отпайкой в трубу вместе с кремнием и йодом вводилось определенное количество водорода. С помощью послойной сошлифовки эпитаксиальной области было показано, что при проведении процесса осаждения в присутствии водорода достигается однородное наращивание на границе между слоем и подложкой. Естественно, что примеси, присутствующие на поверхности подложки, мешают образованию зародышей. Слой не образуется в местах загрязнения или образуется позднее, так что на поверхности слоя наблюдаются рельефные впадины. В связи с этим очистка поверхности подложки перед выращиванием играет важную роль в процессах эпитаксиального роста.

Для изучения эпитаксиальных слоев используются известные методы измерения распределения кон-

центрации примеси. Для выяснения монокристалличности структуры слоя применяется электронографическая техника.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

# МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ КОНТАКТОВ К ЭЛЕКТРОДАМ КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ И ТРАНЗИСТОРОВ

### 4-1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Основные функции полупроводникового прибора — диода или транзистора — осуществляются с помощью его электродов. Как уже говорилось выше, электродами являются области полупроводникового кристалла, обладающие определенным образом заданными свойствами — величиной и типом проводимости, распределением легирующих примесей, конфигурацией. Для подведения необходимых электрических потенциалов к электродам полупроводникового прибора служат электрические контакты.

Идеальные электрические контакты должны обладать определенной совокупностью свойств: падение напряжения на контактах при протекании через них тока должно быть минимальным; контакт должен быть линейным, т. е. при изменении величины и знака протекающего через контакт тока его сопротивление не должно изменяться. При протекании через контакт электрического тока в область, прилегающую к  $p-n$  переходу, не должны инжектироваться неосновные носители заряда. Именно эти свойства имеют в виду, когда говорят, что контакты в полупроводниковых приборах должны быть омическими и иметь минимально возможное значение переходного сопротивления.

На практике контакты обладают указанными свойствами, как правило, лишь в известной степени. Важно только, чтобы отклонение электрических свойств от идеальных не сказывалось существенным образом на работе прибора. Так, например, в ряде случаев контакт может быть в некоторой степени выпрямляющим, т. е. иметь незначительную нелинейность, связанную

с изменением направления тока. В маломощных приборах контакт может обладать линейностью только до определенной величины тока. В соответствии с возможностью варьировать до некоторой степени электрические свойства контактов задача создания контактов к электродам полупроводниковых приборов решается различными методами для различных типов приборов, однако независимо от метода создания существенной частью электрического контакта с электродом любого полупроводникового прибора является контакт металл—полупроводник.

Далеко не всегда свойства той области полупроводникового кристалла, к которой надо создать контакт, таковы, что непосредственный контакт металла с ней будет обладать всеми требуемыми электрическими характеристиками. Поэтому очень часто для того, чтобы электрический контакт с электродом был омическим и обладал низким переходным сопротивлением, свойства прилегающего к металлу слоя полупроводника необходимо определенным образом изменять. Желаемые свойства контакта лучше всего достигаются в двух случаях: если прилегающий к металлу слой полупроводника содержит чрезвычайно большое количество центров рекомбинации или если этот слой имеет очень высокое значение электропроводности того же типа, что и электропроводность области полупроводника, с которой создается контакт. В полупроводниковых диодах и транзисторах прилегающие к металлу слои кремния или германия очень часто одновременно содержат большое число центров рекомбинации и обладают очень низким удельным сопротивлением. Надо, однако, учитывать, что если электрический контакт к полупроводнику располагается в приборе на очень малом расстоянии от электронно-дырочных переходов, то оба типа контактов могут оказаться недостаточно совершенными, что скажется в различного рода изменениях характеристик приборов. Подробный анализ причин, благодаря которым введение сильнолегированного слоя или слоя с большим числом центров рекомбинаций позволяет получить омический контакт с низким сопротивлением, содержится в работах [Л. 4-1; 4-2; 4-3]. Итак, для получения электрических контактов в полупро-

водниковых приборах необходимо определенным образом изменить свойства приконтактной области полупроводника и создать непосредственный контакт между металлом и этой областью. Эти процессы могут осуществляться последовательно, а могут быть совмещены. Для задания нужных свойств приконтактной области полупроводника могут быть использованы те же методы, что и для получения переходов: выращивание из расплава, сплавление, диффузия и эпитаксиальное выращивание. Если в приконтактном слое стремятся повысить число центров рекомбинации, то иногда для этого механической обработкой в нем создают структурные нарушения.

Для создания непосредственного контакта металл—полупроводник в принципе можно использовать следующие методы: сплавление — в этом случае обычно получение контакта и задание свойств приконтактной области полупроводника совмещаются; электролитическое или химическое осаждение металла из раствора; напыление металла в вакууме, покрытие поверхности полупроводника проводящим лаком или клеем, представляющим собой суспензию металлических частиц в органической или кремнийорганической основе; электрическую сварку; термокомпрессионную сварку и, наконец, простой механический контакт под давлением (прижимной контакт).

Надо отметить, что, помимо необходимых электрических свойств, контакты должны обладать высокой механической прочностью, выдерживать резкие изменения температур и обеспечивать возможность присоединения к прибору выводов. Так как мощность, выделяемая в приборе, в основном отводится через контакты, тепловое сопротивление по крайней мере части контактов прибора должно быть незначительным. В некоторых случаях контакты в кремниевых приборах должны обладать высокой химической стойкостью (если технологический процесс предусматривает травление после операции создания контактов).

Хотя все перечисленные методы являются возможными, в силу указанных требований в подавляющем большинстве случаев для создания контакта металл—полупроводник используется сплавление. Применяемые часто методы осаждения или испарения в вакуу-

ме почти всегда сопровождаются последующим вправлением металлического покрытия. В последнее время все большую роль начинает играть метод создания контактов с помощью термокомпрессии; однако термокомпрессия все же чаще используется не для создания контактов, а для создания выводов к контактам, полученным напылением металла в вакууме с последующим (или одновременным) вправлением. Другие из перечисленных методов, хотя и применяются иногда для создания контакта металлов с кремнием, широкого распространения не имеют.

#### 4-2. СОЗДАНИЕ КОНТАКТОВ МЕТОДОМ СПЛАВЛЕНИЯ

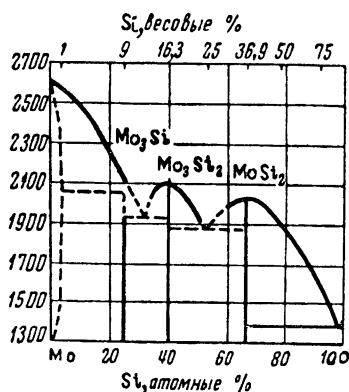
В приборах, изготовляемых методом сплавления, электродные материалы в большинстве случаев служат одновременно для создания выпрямляющих электродов и электрических контактов к ним. Высокая растворимость в кремнии донорных или акцепторных элементов, содержащихся в электродном материале, обеспечивает достаточно низкое удельное сопротивление прилегающих к металлу областей рекристаллизованного слоя. Кроме того, эти области, как правило, содержат большое число структурных нарушений, играющих роль центров рекомбинации в кремнии.

Для создания методом сплавления невыпрямляющего контакта к кристаллу кремния могут быть использованы рассмотренные в гл. 2 электродные материалы с той разницей, что для создания электрического контакта с кремнием  $n$ -типа надо брать электродный материал, использованный для создания электронно-дырочных переходов на кремнии  $p$ -типа, и наоборот. Требования к таким материалам в гл. 2 рассматривались подробно. Кроме этих материалов, для создания электрических контактов с кремнием методом сплавления могут быть в ряде случаев использованы металлы и сплавы, создающие при сплавлении с кремнием большое число центров рекомбинации в рекристаллизованном слое. К таким металлам относятся железо, медь, никель, серебро, золото. В работе [Л. 4-4] сообщается об использовании платины для получения электрического контакта с кремнием. Диаграммы состояния с кремнием молибдена,



никеля и серебра приведены на рис. 4-1—4-3. Диаграмма системы кремний—золото была приведена нами в гл. 2. Применение этих металлов позволяет получать электрические омические контакты с кремнием как *n*-типа, так и *p*-типа. Однако, используя их, часто вводят в рекристаллизованный слой дополнительно донорную или акцепторную примесь, которая резко снижает сопротивление рекристаллизованного слоя. Все перечисленные металлы обладают коэффициентом линейного расширения, сильно отличающимся от коэффициента линейного расширения кремния (табл. 4-1). Многие из этих металлов (желе-

Таблица 4-1



Элемент	Коэффициент линейного рас- ширения $\times 10^6$
Кремний . . . .	4,2
Медь . . . . .	16,7
Никель . . . . .	12,6
Золото . . . . .	14,4
Серебро . . . .	19
Платина . . . .	8,8

Рис. 4-1. Диаграмма состояния системы кремний—молибден.

зо, медь, никель, серебро, платина) при сплавлении образуют с кремнием хрупкие интерметалличе-

ские фазы, поэтому для создания сплавного контакта с кремнием их можно использовать или в качестве добавок в подходящие сплавы или, как отмечалось в гл. 2, в виде тонких прокладок между кристаллом кремния и компенсирующей накладкой, или в виде тонких покрытий, к которым затем приплавляются выводы с помощью мягких припоев. В работе [Л. 4-4] отмечено, что использование никеля или платины в качестве прокладки между кремнием и молибденом невозможно вследствие того, что образующиеся при сплавлении с кремнием хрупкие фазы не могут выдержать возникающих в прослойке между молибденом и кремнием напряжений. Любопытно, что

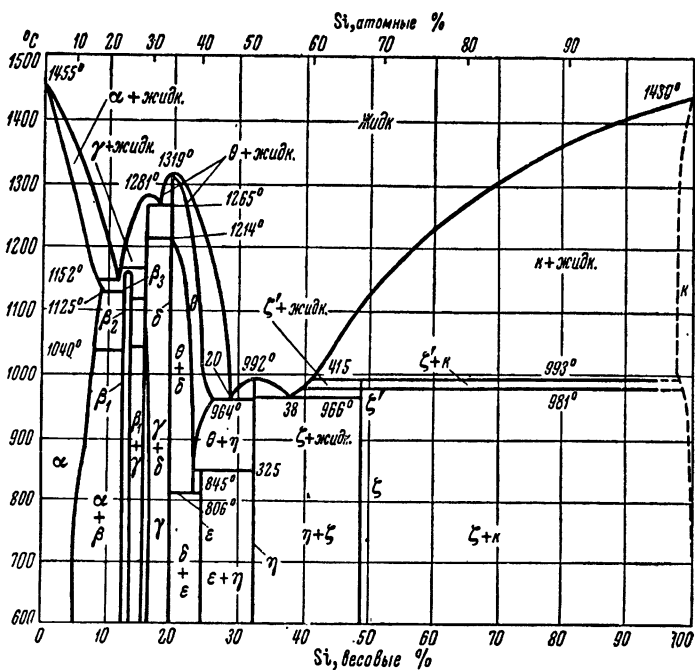


Рис. 4-2. Диаграмма состояния системы кремний — никель.

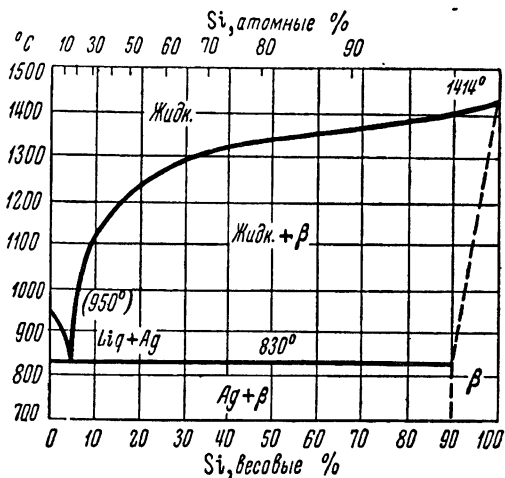


Рис. 4-3. Диаграмма состояния системы кремний — серебро.

сплавление кремния с молибденом, на который сначала нанесен слой платины, а затем никеля, позволяет получить механически прочный контакт. Если на молибден нанести сначала никель, а затем платину, то прочного контакта с кремнием получить не удастся. Авторы работы предполагают, что в сложной системе никель препятствует образованию интерметаллических соединений кремния с платиной.

В большинстве кремниевых диодов и транзисторов, в которых выпрямляющие электроды получают методом сплавления, невыпрямляющий базовый контакт создается тем же методом. Однако такое положение не является обязательным, и принципиально вполне возможно в этом случае использование описываемых ниже способов получения электрических контактов путем нанесения тонкого металлического слоя на поверхность кремния.

Метод сплавления используется также для создания невыпрямляющих контактов к диодам и транзисторам, изготовленным методом выращивания из расплава. При этом для получения контакта к базовой области транзисторов метод сплавления оказывается единственно пригодным, так как рекристаллизованный слой, имеющий низкое сопротивление, обеспечивает отсутствие инъекции неосновных носителей вблизи от переходов. Сплавление позволяет для создания контакта к слою толщиной порядка 5—10 мк использовать электродную заготовку в виде проволоки диаметром в несколько десятков микрон. Получающийся при этом рекристаллизованный слой образует *p-n* переходы с эмиттером и коллектором и обеспечит хороший невыпрямляющий контакт проволоки с тонким базовым слоем, находящимся между эмиттером и коллектором. Метод сплавления используется также для создания электрических контактов в диффузионных приборах в тех случаях, когда создается контакт с областью полупроводника, имеющей достаточно большую толщину, например контакт с исходным кремнием в диоде с достаточно толстой базой или контакт с коллекторной областью транзистора, имеющего диффузионные эмиттер и базу. Однако во многих типах приборов диффузионные слои имеют толщину порядка нескольких микрон и даже долей микро-

на. Использование в этом случае метода сплавления связано со значительными трудностями, так как обеспечение равномерного и неглубокого сплавления — сложный, трудно контролируемый процесс. Если система состояния кремний — металл, используемая для создания сплавного контакта, не имеет эвтектической точки, а металл начинает растворять в себе кремний только после перехода в жидкое состояние, то можно попытаться обеспечить малую глубину сплавления, взяв достаточно толстый слой металла, с помощью выбора режима сплавления. Если же основа материала для создания контакта образует с кремнием эвтектику (алюминий, золото), то для создания контактов необходимо, чтобы слой металла имел толщину того же порядка, что и допустимая глубина сплавления. Однако и в том и в другом случае сплавление на глубину не более нескольких микрон, а иногда и десятых долей микрона требует проведения чрезвычайно сложных подготовительных мероприятий, связанных с обеспечением чистоты сплавляемых поверхностей.

Создание контактов к тонким диффузионным слоям на кремнии с помощью сильно растворяющих в себе кремний элементов потребовало разработки специальной методики. Методика эта возникла в связи с разработкой контактов к маломощным диффузионным приборам. Основана она на получении тонких слоев нужных металлов путем их испарения в вакууме на специальном образом подготовленную поверхность кремния и последующего сплавления [Л. 4-5]. При этом вакуум позволяет вплоть до самого нанесения слоя металла сохранить достаточно чистой специально подготовленную поверхность кремния и предохранить ее от образования пленки окисла, препятствующей смачиванию. Достоинством метода является то, что он позволяет довольно точно с помощью подбора количества распыленного металла обеспечить заданную толщину покрытия и также заданный состав сплава, если ведется одновременное распыление нескольких элементов с отдельных источников. Удобно также то, что при распылении мы можем с помощью перфорированных масок или специальных фотолитографических методов легко задавать

требуемые конфигурации контактов, часто весьма сложные. Однако нагрев в вакууме кремния с нанесенным на него слоем алюминия или золота часто приводит к собиранию металла в капли, и получение непрерывного ровного фронта сплавления оказывается невозможным. Для борьбы с этой трудностью было с успехом использовано испарение на предварительно разогретую пластину кремния. При этом, если температура кремния слегка превышала температуру эвтектики кремний—золото (или кремний—алюминий), оказывалось возможным получить непрерывный, ровный фронт сплавления даже в тех случаях, когда глубина фронта была меньше, чем 1 мк.

#### 4.3. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ КОНТАКТОВ

Один из методов получения невыпрямляющего контакта с кремнием состоит в том, что на его поверхность наносится тонкий слой металла с помощью высаживания из раствора (электролитического или химического). Качество такого контакта тем лучше, чем ниже удельное сопротивление кремния. С повышением удельного сопротивления следует учитывать возможность выпрямления на контакте металл—полупроводник. Отмечается [Л. 4-6], что металлы, имеющие работу выхода более 4,5 в, дают значительное выпрямление на контакте с кремнием *n*-типа, а металлы, имеющие работу выхода менее 4,1 в, — с кремнием *p*-типа. Металлы, работа выхода которых находится в пределах 4,1—4,5 в, дают выпрямление на обоих типах кремния. С помощью электролитического осаждения удается получить на поверхности кремния достаточно прочно связанный с ним слой металла. Этим методом на кремний могут быть нанесены медь, никель, золото, серебро, свинец, родий [Л. 4-7; 4-8; 4-9]. Метод создания контактов с помощью электролитического нанесения родия был успешно применен для приборов, полученных выращиванием из расплава [Л. 4-10]. При этом для обеспечения нужных свойств приконтактного слоя кремния поверхность кристалла в том месте, где наносится покрытие, предварительно шлифуется или обрабатывается абразивом с помощью пескоструйного аппарата. В результате образуется слой кремния

с большим количеством структурных нарушений, обеспечивающий высокую скорость рекомбинации вблизи контакта. Шероховатая поверхность способствует также увеличению сцепления между покрытием и кристаллом. Сравнительно большое расстояние такого контакта от электронно-дырочных переходов обеспечивает вполне удовлетворительные свойства приборов.

Заметим, что электроосаждение металлов на поверхность германия может быть осуществлено проще. В работе [Л. 4-7] перечислено 18 элементов, которые удалось успешно осадить на поверхность германия. Трудность электроосаждения металлов на кремний связана, возможно, с наличием на его поверхности пленки окисла. Нанесение металлического покрытия может быть облегчено, если в раствор электролита ввести небольшое количество плавиковой кислоты, растворяющей окисел кремния. Наилучшая адгезия к кремнию достигается при электролитическом осаждении никеля, на который затем при желании можно с легкостью нанести слой другого металла.

Тонкий слой никеля на поверхности кремния может быть получен не только электролитическим, но и чисто химическим путем [Л. 4-11]. Этот метод позволяет получать на поверхности кремния весьма однородные слои никеля. Химическое осаждение никеля ведется следующим образом. Составляется раствор следующего состава:

Хлорид никеля . . . . .	30 г/л
Гипофосфит натрия . . . . .	10 г/л
Лимоннокислый аммоний . . . . .	65 г/л
Хлористый аммоний . . . . .	50 г/л

После фильтрации в него добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  до получения  $\text{pH}=8-10$  (раствор при этом из зеленого становится голубым). Осаждение ведут при температуре  $95\pm 2^\circ\text{C}$  (скорость осаждения очень сильно возрастает при увеличении температуры). Начальная скорость осаждения при этой температуре составляет около  $20\text{ мк/ч}$ , затем она падает до  $5\text{ мк/ч}$ . Механизм этого процесса заключается в том, что ион гипофосфита, отдавая электроны, переходит в ион фосфита, а ион никеля, получая электроны, осаждается на поверхность кремния (в процессе электроосаждения никель получает необходимые электроны при протекании че-

рез кремний тока). Для получения прочного контакта с хорошими электрическими свойствами никелевое покрытие вплавляют в кремний при температурах порядка  $800^{\circ}\text{C}$ . Это, однако, затрудняет последующее присоединение выводов к поверхности пластины, так как образующаяся при сплавлении фаза плохо облуживается. Если после сплавления пластину покрыть слоем никеля еще раз, то вторичное покрытие оказывается прочно связанным с первым слоем, а припайка выводов может быть осуществлена уже без особых затруднений.

Остановимся еще на одном методе создания контактов к кремнию — так называемой термокомпрессионной сварке, или термокомпрессии [Л. 4-12]. При условии, что удельное сопротивление кремния не слишком велико, термокомпрессия может обеспечить создание хороших невыпрямляющих электрических контактов с кремнием. Термокомпрессионные контакты могут обладать высокой механической прочностью. При этом процесс создания контакта не включает в себя сплавления или какого-либо другого заметного нарушения поверхности кремния. Благодаря этому термокомпрессия может быть использована для создания контактов к наиболее тонким диффузионным слоям.

Метод состоит в том, что на предварительно очищенную поверхность кремния, окисная пленка на которой не имеет значительной толщины, помещается проволочка из какого-либо металла: золота, алюминия, меди, платины, серебра, олова или свинца, а также их сплавов друг с другом или с другими элементами. Толщина проволочки может меняться от 0,01 до 1,0 мм. Проволочка придавливается к поверхности кремния с помощью иглы или ножа. Кристалл кремния и нож предварительно нагреваются. Их температура лежит в интервале  $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$ , причем температуры ножа и кристалла могут различаться. Если поверхность кремния и проволочки достаточно очищена, то при давлениях порядка  $400\text{—}700\text{ кг/см}^2$  проволочка расплющится и после выдержки в течение нескольких секунд между ней и кремнием произойдет образование прочного контакта с хорошими электрическими свойствами. Давления эти достаточно велики для того,

чтобы проволочка расплющилась, но недостаточны для того, чтобы сколько-нибудь существенно повредить поверхность кремния. В другом варианте подобного метода контакт осуществляется между кремнием и металлическим шариком, причем в момент приложения нагрузки шарiku сообщается вращательное движение, так что он поворачивается на некоторый угол сначала по, а затем против часовой стрелки.

Природа процессов, происходящих при образовании термокомпрессионного контакта, неясна, однако можно утверждать, что во время этих процессов не происходит образования жидкой фазы и пленка окисла на кремнии разрушается по всей или почти по всей поверхности контакта. Последнее следует из данных по зависимости контактного сопротивления от диаметра контактной площадки, меняющегося с ростом нагрузки и при вращении металлического шарика. Существенным, по-видимому, является то, что в местах контакта с кремнием в материале проволочки возникают очень большие напряжения. Возможно, что при этом проволочка деформируется настолько, что по всей площади контакта она сближается с кремнием на расстояние порядка межатомного и сцепление происходит благодаря действию сил типа Ван дер Ваальса. Надо подчеркнуть, что в отличие от холодной сварки термокомпрессии не происходит, если кристалл и нож не нагреты до определенной температуры. Серьезным преимуществом термокомпрессии является то, что она может осуществляться без загрязнения поверхности кремния (в отличие от пайки или сварки) и что поэтому ее можно производить после окончательного травления и промывки переходов. Недостатком термокомпрессии являются очень высокие требования к чистоте поверхности, а также очень узкий рабочий интервал температур, не превышающий иногда  $10^{\circ}$ . Однако при всех этих недостатках термокомпрессионный метод является прогрессивным и находит себе применение не только при создании контактов к германию и кремнию, но и к таким материалам, как карбид кремния и алмаз.

---



## ЛИТЕРАТУРА

1-1. Шокли В., «Теория электронных полупроводников», Изд. иностр. лит., 1953.

1-2. Иоффе А. Ф., «Физика полупроводников», Изд. АН СССР, 1957.

1-3. «Полупроводники в науке и технике», т. 1, под ред. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1957.

1-4. «Полупроводники в науке и технике», т. 2, под ред. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1958.

1-5. Смит Р., «Полупроводники», перевод с англ., Изд. иностр. лит., 1962.

1-6. «Кремний», Сборник переводов с англ. под ред. Петрова Д. А., Изд. иностр. лит., 1960.

1-7. «Электрофизические свойства германия и кремния», Сборник переводов под ред. Ржанова А. В., Изд. «Советское радио», 1956.

1-8. Conwell E. M., Properties of silicon and germanium, Proc. IRE, 1952, v. 40, № 11.

1-9. Conwell E. M., Properties of silicon and germanium, Proc. IRE, 1958, v. 46, № 6.

1-10. Semiconductors, edited by Hannay N. B., Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1959.

1-11. Красюк Б. А., Грибов А. И., «Полупроводники — германий и кремний», Металлургиздат, 1961.

1-12. «Технология полупроводниковых материалов», Сборник переводов с англ. под ред. Иглицина М. И., Оборонгиз, 1961.

1-13. Шашков Ю. М., «Металлургия полупроводников», Металлургиздат, 1960.

1-14. Буш Г., Винклер У., «Определение характеристических параметров полупроводников», Изд. иностр. лит., 1959.

1-15. Olette M., C. r. Acad. Sci., 1957, 244, p. 1033.

1-16. Straumanis M. E., Aka E. L., Lattice parameters, coefficients of thermal expansion and atomic weights of purest silicon and germanium, J. Appl. Phys., 1952, v. 23, p. 330.

1-17. Handbook of Metals, American Society for Metals, 1948.

1-18. Keck P. H., Van Horn W., The surface tension of liquid silicon and germanium, Phys. Rev., 1953, v. 91, № 3.

1-19. Kingery W. D., Humenik M., Surface tension at elevated temperatures; I, J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 3.

1-20. Hönl R. E., Vapour pressure data for the more common elements, RCA Rev., 1957, v. 28, № 2.

1-21. Fan H. Y., Infrared absorption in semiconductors, Rep. Progr. Phys. Soc., London, 1956, v. 19, p. 107.

- 1-22. Клюковский Г. И., Мануйлов Л. А., «Физическая химия и химия кремния», Госхимиздат, 1957.
- 1-23. The electrochemistry of semiconductors, edited by Holmes P. J., Academic Press, London a. N.-Y., 1962.
- 1-24. Atalla M. M., Tannenbaum E., Scheibner E. J., Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides, Bell System Techn., J., v. 38, № 3.
- 1-25. Deal B. E., The oxidation of silicon in dry oxygen, wet oxygen and steam, J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, № 6.
- 1-26. Ligenza J. B., Method of treating silicon, патент США № 2.930.722, 29, March, 1960.
- 1-27. Method of passivating a silicon semiconductor surface, Англ. патент. № 908.846, 24 октября 1962.
- 1-28. Protective coating of semiconductor bodies, Англ. патент, № 864297, 29 марта 1961.
- 1-29. Lax B., Mavroids J. G., Statistics and galvanomagnetic effects in germanium and silicon with wrapped energy surfaces, Phys. Rev., 1955, v. 100, № 6.
- 1-30. Morin F. J., Maita J. P., Electrical properties of silicon containing arsenic and boron, Phys. Rev., 1954, v. 96, № 1.
- 1-31. Morin F. J., Maita J. P., Conductivity and Hall effect in the intrinsic range of germanium, Phys. Rev., 1954, v. 94, № 6.
- 1-32. Collins C. B., Carlson R. O., Properties of silicon, doped with iron and copper, Phys. Rev., 1957, v. 108, № 6.
- 1-33. Fuller C. S., Morin F. J., Diffusion and electrical behaviour of zinc in silicon, Phys. Rev., 1957, v. 105, № 2.
- 1-34. Ludwig G. W., Watters K. L., Drift and conductivity mobility in silicon, Phys. Rev., 1956, v. 101, № 6.
- 1-35. Шифрин К. С., «К теории электрических свойств полуметаллов», ЖТФ, 1944, т. 14, вып. 1—2, стр. 49.
- 1-36. Conwell E. M., Weisskopf V. E., Theory of impurity scattering in semiconductors, Phys. Rev., 1950, v. 77, № 3.
- 1-37. Haynes J. R., Lax M., Flood W., Fine structure of intrinsic recombination radiation in silicon, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 11, 1958, № 1, № 3.
- 1-38. Debye P. P., Kohane T., Hall mobility of electrons and holes in silicon, Phys. Rev., 1954, v. 94, № 3.
- 1-39. Shockley W., Read W. T., Statistics of the recombinations of holes and electrons, Phys. Rev., 1952, v. 87, № 5.
- 1-40. Френкель Я. И., «Собрание избранных трудов», т. 3, Изд. АН СССР, 1959.
- 1-41. Рид В. Т., «Дислокации в кристаллах», Перевод с англ., Металлургиздат, 1957.
- 1-42. Dash W. C., Growth of silicon crystals free from dislocation, J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 4.
- 1-43. Dash W. C., Copper precipitation on dislocation in silicon, J. Appl. Phys., 1956, v. 27, № 10.
- 1-44. Shattes W. J., Wegener M. A. R., Lifetime and nickel precipitation in silicon, J. Appl. Phys., 1958, v. 29, № 5.
- 1-45. Read W. T., Pearson G. H., Dislocation and mechanical properties of crystals, J. Wiley a. Sons Inc., N.-Y., 1957.
- 1-46. Read W. T., Theory of dislocation in germanium, Phil. Mag., 1954, v. 45, № 357; Read W. T., Statistics of the occupa-

tion of dislocation acceptor centers, *Phil. Mag.*, 1954, v. 45, № 370; Read W. T., Scattering of electrons by charged dislocations in semiconductors, *Phil. Mag.*, 1955, v. 46, № 373.

1-47. Borton J. A., Impurity centers in germanium and silicon, *Physica*, 1954, v. 20, № 11.

1-48. Kaiser W., Keck P. H., Lange C. F., Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium, *Phys. Rev.*, 1956, v. 101, № 4.

1-49. Fuller C. S., Logan R. A., Effect of heat treatment upon the electrical properties of silicon crystals, *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, № 12.

1-50. Kaiser W., Electrical and optical properties of heat treated silicon, *Phys. Rev.*, 1957, v. 105, № 6.

1-51. Lederhandler S., Patel J. R., Behavior of oxygen in plastically deformed silicon, *Phys. Rev.*, 1957, v. 108, № 2.

1-52. Kaiser W., Keck P. H., Oxygen content in silicon single crystals, *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, № 8.

1-53. Fuller C. S., Deledein F. H., Interaction between oxygen and acceptor elements in silicon, *J. Appl. Phys.*, 1958, v. 29, № 8.

1-54. Hannay N. B., Haynes J. R., Shulman R. G., The interaction of traps and heat treatment in silicon, *Phys. Rev.*, 1951, v. 96, № 3.

1-55. Pell E. M., *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, v. 3, p. 74.

1-56. Bemski G., Struthers J. D., Gold in silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, № 10.

1-57. Bemski G., Quenched-in recombination centers in silicon, *Phys. Rev.*, 1956, v. 103, № 3.

1-58. Silverman S. J., Singleton J. B., Technique for preserving lifetimes in diffused silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, № 10.

1-59. Veloric H. J., Prince M. B., High-voltage conductivity modulated silicon rectifier, *Bell System Techn. J.*, 1957, v. 36, № 4.

2-1. Trumbore F. A., Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon, *Bell. Sys. Tech. J.*, 1960, v. 39, № 1.

2-2. Tanenbaum M., Valdes L. B., Buehler E., Hannay N. B., Silicon grown *n-p-n* transistor, *J. Appl. Phys.*, 1955, v. 26, № 6.

2-3. Pfann W. G., Redistribution of solutes by formation and solidification of a molten zone, p. 43, *Transistor Technology*, v. 3, edited by Biondi F. J., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, 1958.

2-4. Mason D., Taylor D., Silicon junction diodes, p. 83, *Progress in semiconductors*, v. 3 edited by Gibson A., Heywood a. Co., Ltd, London, 1958.

2-5. Красюк Б. А., Грибов А. И., Полупроводники германий и кремний, Металлургияиздат, 1961.

2-6. Giessen B., Vogel R., Über das System Silizium—Phosphor, *Ztschr. f. Metallkunde*, 1959, Bd 50, № 5.

2-7. Klemm W., Pierseher P., Über siliziumarsenide, *Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie*, 1941, Bd 247, № 3.

2-8. Handbook of Metals, Amer. Soc. for Metals, 1948.

2-9. Maissel L., Microalloy junction for silicon, J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 11, p. 933.

2-10. Conwell E. M., Properties of silicon and germanium, 11, Proc. IRE, 1958, v. 46, № 6.

2-11. Pearson G. L., Bardeen J., Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorus, Phys. Rev., 1949, v. 75, № 5.

2-12. Henkels H. W., The fused silicon rectifier, Trans. AIEE, pt. I, Communication a. Electronics, 1957, v. 75, № 28.

2-13. Klemm W., Klemm L., Das Verhalten der Elemente der III Gruppe zu einander und zu den Elementen der IV Gruppe, Ztschr. f. anorg. Chemie, 1948, Bd 256, № 4.

2-14. Thurmond C. D., Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of germanium and of silicon. I the solubility of germanium and silicon in elements of groups III, IV and V, J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 8.

2-15. Kaye S., Golden N., Improvements in and relating to semiconductor devices, pat. № 843407, England, 04.08.1960.

2-16. Gudmundsen R. A., Waters W. P., Wannlund A. C., Wright W. V., Recent developments in silicon fusion transistors, IRE Trans. on Electron Devices, 1955, v. ED-2, № 1.

2-17. Nelson H., A silicon *n-p-n* junction transistors by the alloy process, p. 172, Transistor, I, RCA Labs., Princeton, N.-Y., 1956.

2-18. Rittman, Miles, High-frequency alloy silicon transistors, IRE Trans. on Electron Devices, 1956, v. ED-3, № 2, p. 78—82.

2-19. Henkels H. W., Germanium and silicon rectifiers, Proc. IRE, 1958, v. 46, № 6.

2-20. Rudenberg H. G., Franzen G., Alloytype medium power silicon transistor, IRE, Natl. Conv., Rec., 1957, pt 3, p. 26.

2-21. Mueller C. W., Dietrick N. H., Uniform planar alloy junctions for germanium transistors, RCA Rev., 1956, v. 17, № 1.

2-22. Pankove J. I., Effect of edge dislocations on the alloying of indium to germanium, J. Appl. Phys., 1957, v. 29, № 9.

2-23. Roshen J., Miles T., Thornton C., Alloying with controlled spreading in silicon transistors, Semicond. Prod. 1959, 2, № 8, 41—45, № 9, 35—37.

2-24. Ацаркин В. А., Мазель Е. З., Влияние термообработки кремния на время жизни неравновесных носителей заряда, Ф.Т.Т., 1960, т. 2, вып. 9.

2-25. Matlow S., Ralph E., Aluminium as ohmic contact to *n*-type silicon, J. Appl. Phys. 1959, v. 30, № 4, p. 541—543.

2-26. Taylor T. C., Crack-free alloyed junctions in silicon using pure aluminium, J. Appl. Phys., 1958, v. 29, № 5.

2-27. Taylor T. C., Thermally-induced cracking in the fabrication of semiconductor devices, IRE Trans. on Electron Devices.

2-28. Silicon transistor, final report, Semiconductor Div., Hughes Aircraft Co., Culver City, Calif., Rept. № SC-14-A-F, p. 133, 1953.

2-29. Silicon transistor, second quarterly progress report, Se-

miconductor Div., Hughes Aircraft Co., Culver city, Calif. Rept № SC-06-Q, p. 9, 1953.

2-30. Gudmundsen R. A., Process for making fused junction semiconductor devices, U. S. Pat., № 2.815.304.03.08, 1957.

2-31. Jenny D. A., Germanium *n-p-n* alloy junction transistors, Proc. IRE, 1953, v. 41, № 12.

3-1. Френкель Я. И., Собрание избранных трудов, т. 3, АН СССР, 1959.

3-2. Зайт В., Диффузия в металлах, Изд. иностранной литературы, Москва, 1958.

3-3. Reiss, Fuller C. S., Diffusion processes in germanium and silicon, «Semiconductors», NY, 1959

3-4. Valenta M. W., Ramasastry C. F., Effect of heavy doping on the self-diffusion of germanium, Phys. Rev., 106, 73, 1957.

3-5. Millea M. F., Surface mobility in germanium and silicon, Bull. Americ. Phys. Soc., 11, 3, 102, 1958.

3-6. Smits F. M., Formation of junction structures by solid-state diffusion, Proc. of the IRE, v. 46, № 6, June 1958, p. 1049—1061.

3-7. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я., Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Гостехиздат, Москва, 1960.

3-8. Smits F. M., Miller R. C., Rate limitation at the surface for impurity diffusion in semiconductors, Phys. Rev., v. 104, № 5, Dec. 1, 1956.

3-9. Bullough R., Newman R., Wakefield J., Diffusion across a semiconductor-vapour interface, Proc. Phys. Soc., 1958, IX, v. 72, pt 3, p. 369.

3-10. Batdorf R. L., Smits F. M., Diffusion of impurities into evaporating silicon, J. Appl. Phys., 1959, 30, № 2, 259—264.

3-11. Кучер Т. И., К задаче о диффузии в испаряющейся среде, ФТТ, т. III, вып. 2, 1961.

3-12. Нейман М. Б., Шиняев А. Я., Применение электролитической полировки для снятия слоев металлов и сплавов при определении коэффициента диффузии. Доклад АН СССР, 96, 315, 1954.

3-13. Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Publishing Co., 37<sup>th</sup> edit., 1955—1956.

3-14. Smits F. M., Measurement of sheet resistivities with the fourpoint probe, Bell System Technical Journal, v. XXXVII, № 5, 1958.

3-15. Lamorte M. F., Calculations of concentration profiles and surface concentration from sheet-conductance measurement of diffusion layers, Solid-State Electronics, v. 1, № 3, p. 164—171, July 1960.

3-16. Backenstoss J., Conductivity mobilities of electrons and holes in heavily doped silicon, Phys. Rev., v. 108, № 6, Dec. 15, 1957, p. 1416—1418.

3-17. Morin F. J., Maita J. P., Electrical properties of silicon, containing arsenic and boron, Phys. Rev., 96, № 1, 28, 1954, Oct.

3-18. Fuller C. S., Ditzenger J. A., Diffusion of donors and acceptors in silicon, J. of Appl. Phys., v. 27, № 5, May 1956.

- 3-19. Belivean M., Hot probe measures germanium diffusion depth, *Electronics*, Sept. 26, 1958, p. 106—108.
- 3-20. Whorris-Key P., Two chemical stains for marking *p-n* junctions in silicon, *J. Appl. Phys.*, V, p. 867—868, 1958.
- 3-21. Ratcliff S., Hughes J. E., The copper staining of *p-n-p* alloyed junction transistor sections, *Brit. Journ. of Appl. Phys.*, v. 12, № 4, April 1961.
- 3-22. Iles P. A., Coppen P. I., Location of *p-n* and *l-h* junctions in semiconductors, *Brit. Journ. of Appl. Phys.*, v. 11, № 5, May 1960.
- 3-23. Backenstoss G., Evaluation of the surface concentration of diffused layers in silicon, *Bell Syst., Technical Journ.*, 37, 699, 1958.
- 3-24. Coupland M. J., Diffusion of phosphorous into silicon under conditions of controlled vapour pressure, *Proc. Phys. Soc.*, 1959, IV, v. 73, pt 4, № 472.
- 3-25. Miller R. C., Savage A., Diffusion of aluminium in single crystal silicon, *J. Appl. Phys.*, v. 27, № 12, Dec. 1956.
- 3-26. Honig R. E., Study of evaporation of silicon by mass-spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 22, № 9, 1610, 1954.
- 3-27. Frosh C., Derick L., Surface protection and selective masking during diffusion in silicon, *J. of Electrochem. Soc.*, 104, 547, 1957.
- 3-28. Froch C., Derick L., Diffusion control in silicon by carrier gas composition, *J. of Electrochem. Soc.*, 106, № 12, 1958.
- 3-29. Veloric H. S., Smith K. D., Silicon diffused junction avalanche diodes, *J. Electrochem. Soc.*, v. 104, p. 222—226, April 1957.
- 3-30. Aschner I., A double diffused silicon high-frequency switching transistor, produced by oxide masking techniques, *J. Electrochem. Soc.*, 1959, v. 102, № 5, p. 415.
- 3-31. D'Assaro L. A., Diffusion and oxide masking in silicon by the box method, *Solid-State Electronics*, v. 1, p. 3—12, 1960.
- 3-32. Yatsko, Kesperis J., A modified closed box system for the diffusion of boron in silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, № 11, p. 911—915.
- 3-33. Goetzberger A., Shockley W., Metal precipitates in silicon *p-n* junctions, *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, № 10, 1821—1824.
- 3-34. Nelson N., The preparation of semiconductor devices by lapping and diffusion techniques, *Proc. IRE*, v. 46, № 6, June 1958.
- 3-35. Cline J., Seed R., Diffusion into silicon from glassy layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, XII, v. 105, № 12, p. 700—701.
- 3-36. Fuller C. S., Method of diffusion in silicon, USP, 2794846, 4.06.57.
- 3-37. Малкович Р. III., О расчете коэффициента диффузии в твердых телах, *ФТТ*, 1959, вып. 1, № 4, 606—612.
- 3-38. Cornelison B., Adcock W. A., Transistors by the grown-diffused technique, 1957 IRE Wescon Convention Record, pt 3, p. 22—27.
- 3-39. Lesk I. A., Gonzales R. E., Germanium and silicon transistor structures by the diffused meltback process employing

two or three impurities, IRE Trans. on Electron Devices, ED-5, № 3, July 1958.

3-40. Navon D., Debour's P., An alloy-diffuse silicon high current transistor with fast-switching possibility, IRE Trans. Electron Devices, ED-6, № 2, 169—173.

3-41. Miller R. C., Smits F. M., Diffusion of antimony out of germanium and some properties of the antimony-germanium system, Phys. Rev., v. 107, p. 65—70, July 1957.

3-42. Halpern J., Rediker P. H., Out diffusion as a technique for the production of diodes and transistors, Proc. IRE, v. 46, № 6, 1958.

3-43. Fuller C. S., Diffusion techniques, Transistor Technology, v. 3, № 4, 1958.

3-44. Howard B. T., Diffusion phosphorous in silicon, J. Electrochem. Soc., Aug. 1957.

3-45. Субашиев В. К., Ландсман А. П., Кухарский А. А. Распределение атомов фосфора при диффузии в кремний; ФТТ, 1960, 2, № 11, 2703—2709.

3-46. Allen I. W., Diffusion of ionised impurities in semiconductors, J. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 15, p. 134—139.

3-47. Dunlap W. C., Bohm I., Mahon H. P., Diffusion impurities in silicon, Phys. Rev., 96, 822, 1954.

3-48. Петров Д. А., Шашков Ю. М., Акимченко И. П., Диффузия сурьмы в германии и кремнии, Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, Москва, 1957.

3-49. Kurtz A. D., Lee R., Diffusion of boron into silicon, J. Appl. Phys., 1960, II, v. 31, № 2, p. 303—305.

3-50. Kurtz A. D., Gravel C. L., Diffusion of gallium in silicon, J. Appl. Phys., v. 29, № 10, Oct. 1958, v. 1456—1459.

3-51. Goldstein B., Diffusion of aluminium in silicon, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, I, 145, 1956.

3-52. Trumbore F. A., Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon, Bell Sys. Techn. J., Jan. 1960, v. 39, № 1, p. 205—233.

3-53. Bullough R. et al., Precipitation in silicon crystals containing aluminium, J. Appl. Phys., 1960, IV, 707—714.

3-54. Fuller C. S., Morin E. J., Diffusion and electrical behaviour Zn in silicon, J. Phys. Rev., 105, 379, 1957.

3-55. Fuller C. S., Severins I. C., Mobility of impurity ions in germanium and silicon, J. Phys. Rev., 96, № 1, 21—24, 1954.

3-56. Fuller C. S., Ditzemberger I. A., Diffusion of boron and phosphorous in silicon, Phys. Rev., 91, 193, 1953.

3-57. Hobstetter I. N., Progress in Metal Physics, v. 7, London, Perg. Press, 1957.

3-58. Collins C., Carlson R., Properties of silicon doped with iron or copper, Phys. Rev., v. 108, № 6, p. 1409—1414, 1957.

3-59. Dash W. C., Copper precipitation on dislocations in silicon, J. Appl. Phys. 27, 1193, 1956.

3-60. Struthers I. D., Solubility and diffusion Au, Fe and Cu in silicon, J. Appl. Phys. 27, № 12, p. 1560, 1956.

3-61. Болтакс Б. И., Куликов Г. С., Влияние золота на электрические свойства кремния. ФТТ, 1960, т. II, № 2, 181—191.

3-62. Collins C. B., Carlson R. O., Gallacher C. J., Properties of gold-doped silicon, *Phys. Rev.*, 1957, II, v. 105, № 4, p. 1168—1173.

3-63. Болтакс Б. И., Сюэ-Ши-Инь, Диффузия, растворимость и влияние примеси серебра на электрические свойства кремния, ФТТ, 1960, т. II, № 11, 2677÷84.

3-64. Silverman S. I., Singleton I. R., Technique for preserving lifetime in diffused silicon, *J. of the Electrochem. Soc.*, v. 105, № 10, Oct. 1958.

3-65. Diffusion Furnaces, *Semicond. Products*, 1960, VI, № 6, p. 69, *Electronics* 1960, 12/II, № 7, p. 133.

3-66. Allen F. et al., P-layers on vacuum heated silicon, *J. Appl. Phys.*, 1960, VI, v. 31, № 6.

3-67. Keywell F., Improved diffusion boundary junctions in silicon due to scratch-free polishing, *J. Appl. Phys.*, v. 29, № 5, 1958, p. 871.

3-68. Andrus I., Bond W. L., *Transistor technology*, N.-Y., 1958, v. 3, p. 151—162.

3-69. New electrochemical technique for polishing semiconductor wafers, *Bell. Lab. Rec.*, 1961, v. 39, № 3, p. 107.

3-70. Feuillade G., Marette S., Influence of surface phenomena on the rate of impurity diffusion in silicon, *J. Chem. Phys.*, v. 57, p. 228—247, March 1960.

3-71. «Engineering», 1960, 190, № 4916, p. 70.

3-72. Powell C. F. et al., *Vapor plating*, N.-Y., 1955.

3-73. Davis M., Level R. F., Evaporating of metals and semiconductors in high vacuum, *J. Appl. Phys.*, 27, 835, 1956.

3-74. См., напр., статью Накамура О., Получение чистого кремния в сборнике — Кремний, Изд. иностр. лит., Москва, 1960, стр. 37—79.

3-75. Marinace J., Epitaxial grown of germanium from gaseous phase in closed system, *IBM Journal*, 1960, VII, p. 255—288.

3-76. Vaide W. et al. Epitaxial grown of silicon *IBM Journal*, 1960, VII, p. 282—295.

3-77. Glang R. C., Kippenhan F., Impurity doping in process of epitaxial grown, *IBM Journal*, 1960, VII, p. 299—301.

3-78. Marinace J. et al., The preparing of tunnel diodes by epitaxial grown, *IBM Journal*, 1960, VII, p. 280—282.

3-79. Красилов А. В., Маклаков А. И., Мельников А. И., Авторское свидетельство от 25.IV.1951 г. по заявке 0810/428951.

3-80. Marinace J., Processes of epitaxial grown by iodide method, *IBM Journal*, 1960, VII, p. 248—255.

3-81. Quill L. L., The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials, Paper № 6, p. 76, N.-Y., 1950.

4-1. Shockley W., The theory of *p-n* junctions in semiconductor and *p-n* junction transistors, *Bell. Sys. Tech. J.*, 1949, v. 28, № 3.

4-2. Shive J. N., Contacts and electrodes, p. 323, *Transistor Technology*, v. 1, edited by Bridgers H. E., Scaff J. H., Shive J. N., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, 1958.

4-3. Kirsher R. J., Shive J. H., Soldered ohmic contact



attachment, p. 343, Transistor Technology, v. 1, edited by Bridgers H. E., Scaff J. H., Shive J. N., D Van Nostrand Co., Inc., Princeton, 1958.

4-4. Maissel L., J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 12, p. 1007—1009, High temperature base-tab for silicon.

4-5. Gnaedinger R. J., Precision evaporation and alloying, Bell. Labs. Rec., 1958, v. 36, № 10.

4-6. Wurst E. C., Borneman E. M., Rectification properties of metalsilicon contacts, J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 2.

4-7. Sullivan M. V., Warner R. M., Ohmic contacts to silicon and germanium, p. 163, Transistor Technology, v. 3, edited by Biondi E. J., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, 1958.

4-8. Davies L. W., Milne D. K., Metallic contacts to germanium and silicon, J. of Scientific Instruments, 1958, v. 35, № 11.

4-9. Prince M. B., Diffused  $p-n$  junction silicon rectifier, Bell Sys. Techn. J., 1956, v. 35, № 3.

4-10. Tanenbaum M., Valdes L. B., Bueler E., Hannay N. B., Silicon grown  $n-p-n$  transistor. J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 6.

4-11. Sullivan M. B., Eigler J. H., Electroless nickel plating for making ohmic contacts to silicon, J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, № 4.

4-12. Anderson O., Christensen H., Aldritch P., Bell. Labs. Rec., 1957, v. 35, № 11.

---

**Цена 50 коп.**