

АРСЕНИД-СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, СФОРМИРОВАННЫЕ ОКИСЛЕНИЕМ SiH_4 И AsH_3 ,
ДЛЯ ДИФфуЗИИ МЫШЬЯКА В Si И SiO_2

¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г., ¹Здравомыслов Д.М.*

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*zoone@mail.ru

Аннотация. В работе исследованы арсенид-силикатные стекла, сформированные окислением SiH_4 и AsH_3 . Показано, что скорость осаждения резко уменьшается при концентрации AsH_3 в смеси реагентов более 10 мол.%. Исследована диффузия мышьяка через барьерный окисел и без барьерного окисла с применением кислорода O_2 и аргона Ar в качестве диффузионной среды. Показано, что применение кислорода O_2 вместо аргона Ar в качестве диффузионной среды меняет природу дефектов, приводит к увеличению глубин переходов и поверхностной концентрации мышьяка As в диффузионных слоях. Обнаружена связь между концентрацией As_2O_3 в стеклах и тенденцией к образованию дефектов в стекле при термообработке.

Ключевые слова: легированные стекла, диффузионная среда, термообработка, барьерный слой, окисел, поверхностная концентрация, диффузия, глубина перехода

ARSENIDE-SILICATE GLASSES FORMED BY OXIDATION OF SiH_4 AND AsH_3
FOR THE DIFFUSION OF ARSENIC INTO Si AND SiO_2

¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G., ¹Zdravomyslov D.M.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

Abstract. Arsenide-silicate glasses formed by oxidation of SiH_4 and AsH_3 are studied in this work. It is shown that the deposition rate decreases sharply when the concentration of AsH_3 in a mixture of reagents is more than 10 mol.%. The diffusion of arsenic through barrier oxide and barrier-free oxide, using oxygen O_2 and argon Ar as a diffusion medium, is investigated. It is shown that the use of oxygen O_2 instead of argon Ar as a diffusion medium changes the nature of defects, leads to an increase in the depths of transitions and the surface concentration of arsenic As in diffusion layers. A connection was found between the concentration of As_2O_3 in glasses and the tendency to form defects in glass during heat treatment.

Keywords: alloyed glasses, diffusion medium, heat treatment, barrier layer, oxide, surface concentration, diffusion, transition depth

Введение

В производстве полупроводниковых приборов в качестве диффузионных источников применяют легированные стекла, формируемые разложением SiH_4 , или PH_3 в присутствии кислорода O_2 над нагретыми Si -подложками [1–6]. Фосфоро-силикатные стекла и арсенид-силикатные стекла не образуют непрерывный ряд твердых растворов (подобно боросиликатным стеклам) [7–10]. Отсюда возникает повышенная тенденция к разделению фаз и кристаллизации. Такие стекла легко растрескиваются и отслаиваются от Si -подложки вследствие значительной разницы коэффициентов термического расширения. Перечисленные затруднения и приводят исследователей к применению тройных систем. Известны также исследования арсенид-силикатных стекол (АСС), полученные с применением AsCl_3 и SiH_4 или AsCl_3 и органосиланов [6]. В настоящей работе описаны АСС, сформированные окислением SiH_4 и AsH_3 .

Результаты и обсуждение

Стекла были сформированы на кремниевых подложках р-типа проводимости ($10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с ориентацией (100) при температуре 500°C . В реактор подавали 1 % SiH_4 в Ar ($380 \text{ см}^3/\text{мин}$), 1 % AsH_3 в Ar ($2\text{--}70 \text{ см}^3/\text{мин}$), O_2 ($80 \text{ см}^3/\text{мин}$); полный расход Ar составлял $3200 \text{ см}^3/\text{мин}$. Толщина стекол составляла $0,8 \pm 0,02 \text{ мкм}$.

Результаты исследования представлены на *рис. 1* и *2*. На *рис. 1* представлена зависимость скорости осаждения АСС от концентрации AsH_3 в реагентах и концентрации As_2O_3 в стекле. Уменьшение скорости осаждения при высоких концентрациях AsH_3 , вероятно, вызвано прерыванием пиролиза.

На *рис. 2* показана кривая максимальной концентрации AsH_3 в реагентах, при которой возможен пиролиз при заданной температуре.

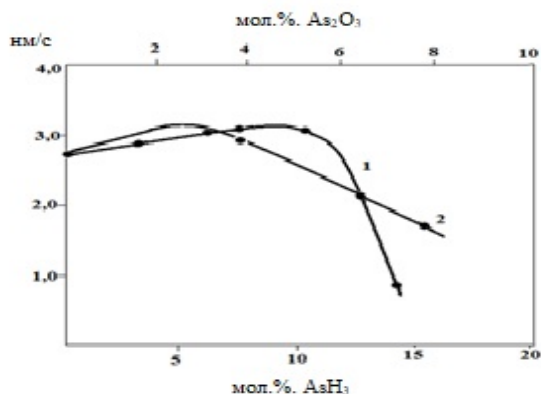


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения АСС от концентрации AsH_3 (1) в реагентах и концентрации As_2O_3 (2) в стекле

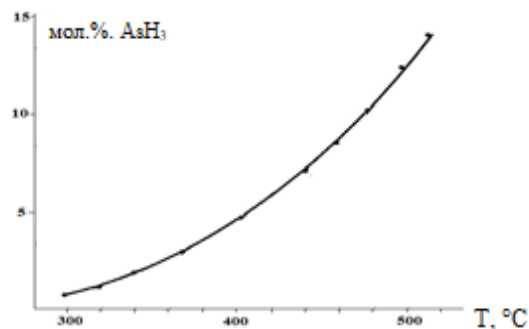


Рис. 2. Кривая максимальной концентрации AsH_3 в реагентах, при которой возможен пиролиз при заданной температуре, область осаждения стекла – ниже кривой, а область нулевого осаждения – выше кривой

Для определения концентрации As_2O_3 в стекле, в зависимости от концентрации AsH_3 , использовалась методика измерений ИК-спектров поглощения. На *рис. 3* приведена зависимость скорости травления АСС от концентрации As_2O_3 : стекла предварительно уплотняли термообработкой (5 ч при температуре 1100°C в атмосфере аргона Ar).

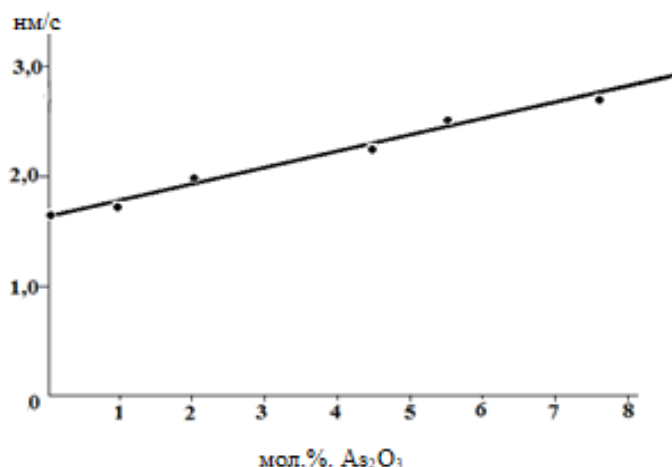


Рис. 3. Зависимость скорости травления АСС от концентрации As_2O_3

Повреждение АСС с высокой концентрацией As_2O_3 наблюдается в результате термообработки при температуре 1100°C и 7 мол. % As_2O_3 . Пленки АСС, полученные другим способом (разложением AsCl_3), начинают отслаиваться от подложки при концентрации As_2O_3 около 1 мол. %. Отслоение наблюдается в виде радужных кругов.

Применение кислорода O_2 вместо аргона Ag в качестве диффузионной среды меняет природу дефектов, появляются кластеры диаметром порядка 40 мкм в 5 раз больше, чем при использовании аргона Ag . Дефекты в стекле приводят к образованию дефектов на кремниевой подложке. Пороговые значения для этого явления при использовании кислорода O_2 – температура 1100 °С и 3 мол. % As_2O_3 .

Диффузию мышьяка из таких стекол в Si и с дополнительной защитой SiO_2 проводили при температуре 1100 °С в присутствии аргона Ag или кислорода O_2 . Это исследование подразделяется на две группы: 1 – диффузия без барьерного окисла и 2 – диффузия через барьерный окисел. Поскольку мышьяк имеет малую скорость диффузии в Si , глубины переходов составляли около 1 мкм. Диффузия через термический SiO_2 и в незащищенный Si исследовалась на одной подложке: с половины ее поверхности удаляли термический окисел и затем покрывали всю поверхность легированным стеклом. После диффузии также контролировали наличие дефектов в стекле.

В стекле для диффузии в незащищенный Si в присутствии Ag результаты указывают на относительное постоянство коэффициента диффузии в рассматриваемом диапазоне поверхностных концентраций $N_{ss}=1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

После диффузии и снятия стекла в HF поверхность Si оказывалась гидрофобной при концентрации As_2O_3 в стекле ниже 1 мол. % и гидрофильной при более высоких концентрациях. Последнее (гидрофильность) позволяет предполагать наличие некоторого поверхностного слоя нерастворимого вещества. Поскольку поверхностная концентрация в рассматриваемом случае значительно ниже предела твердой растворимости $1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, это мало похоже на наличие вторичной фазы, наблюдаемой, например, для случаев диффузии бора или фосфора [1]. Возможно, вещество этого слоя является свободным мышьяком, и тогда это означает, что при диффузии в присутствии аргона Ag мышьяк поступает на поверхность раздела стекло-кремний значительно быстрее, чем его поглощает кремний. Этот слой не растворяется в растворе HF , но успешно снимается при УЗ-очистке. Известно [6], кроме того, об образовании «слоя некоторой фазы мышьяка» при использовании стекол, сформированных с применением тетраоксисилана и $AsCl_3$.

На *рис. 4а, б* представлены зависимости поверхностного сопротивления R_s и глубины диффузии x_j от времени \sqrt{t} для диффузии в присутствии аргона Ag .

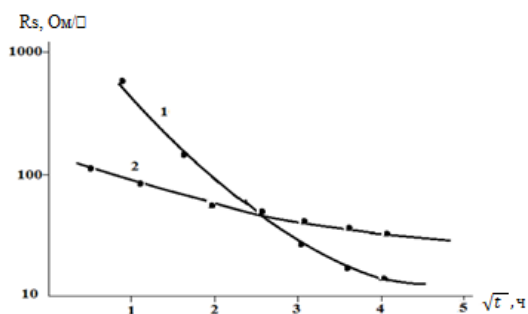


Рис. 4а. Зависимость поверхностного сопротивления R_s от времени \sqrt{t} для диффузии в присутствии аргона Ag ; 1 – толщина барьерного слоя 110 нм, 2 – без барьерного слоя

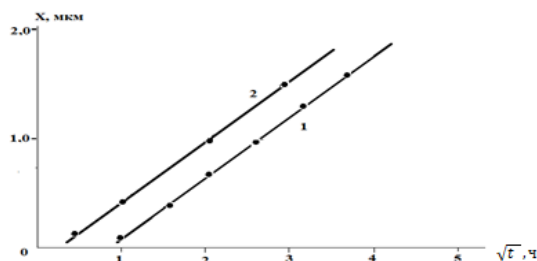


Рис. 4б. Зависимость глубины диффузии x_j от времени \sqrt{t} для диффузии в присутствии аргона Ag ; 1 – толщина барьерного слоя 110 нм, 2 – без барьерного слоя, при концентрации As_2O_3 в стекле 5,8 мол. % и температуре 1100 °С

Диффузия в присутствии кислорода O_2 имеет иные особенности. На *рис. 5а, б* представлены зависимости поверхностного сопротивления R_s , глубины диффузии x_j , поверхностных концентраций N_{ss} и коэффициента диффузии D от концентрации As_2O_3 для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °С. Видно постепенное возрастание x_j . Наблюдается также возрастание коэффициента диффузии от $1,0 \cdot 10^{-14}$ до $4,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ в диапазоне поверхностных концентраций $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

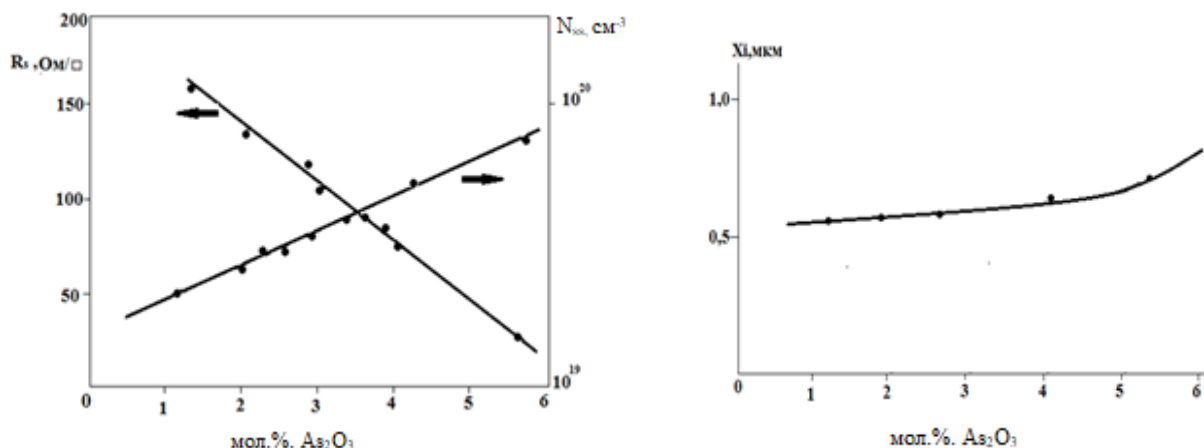


Рис. 5а. Зависимости R_s , N_{ss} и x_j от концентрации As_2O_3 для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °С в аргоне, толщина барьерного слоя 120 нм

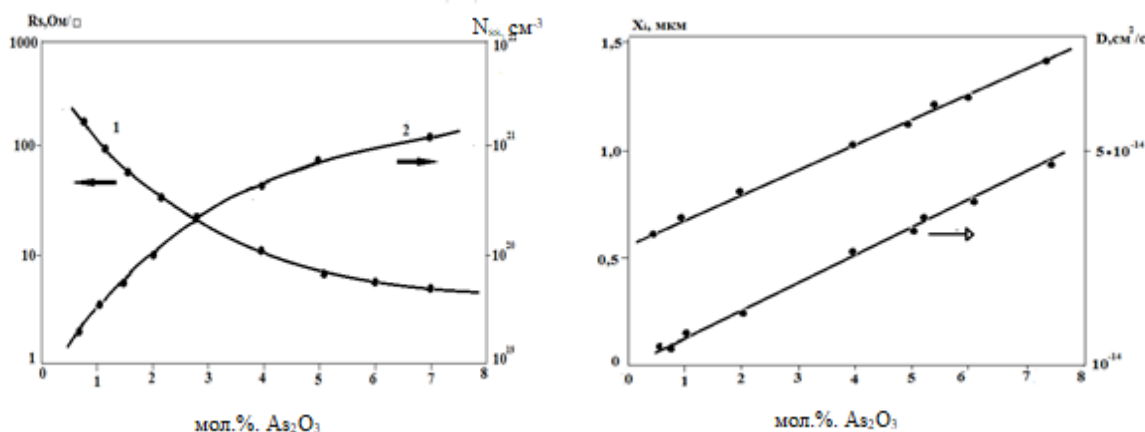


Рис. 5б. Зависимости R_s , N_{ss} , x_j и D от концентрации As_2O_3 для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °С в кислороде, толщина барьерного слоя 120 нм

Аналогичным образом была исследована диффузия мышьяка через барьерный слой SiO_2 . На рис. 6 представлены зависимости R_s , N_{ss} и x_j от толщины барьерного слоя SiO_2 при концентрации 5,8 мол. % As_2O_3 в стекле, диффузию проводили в течение 5 ч при температуре 1100 °С в присутствии аргона Ag.

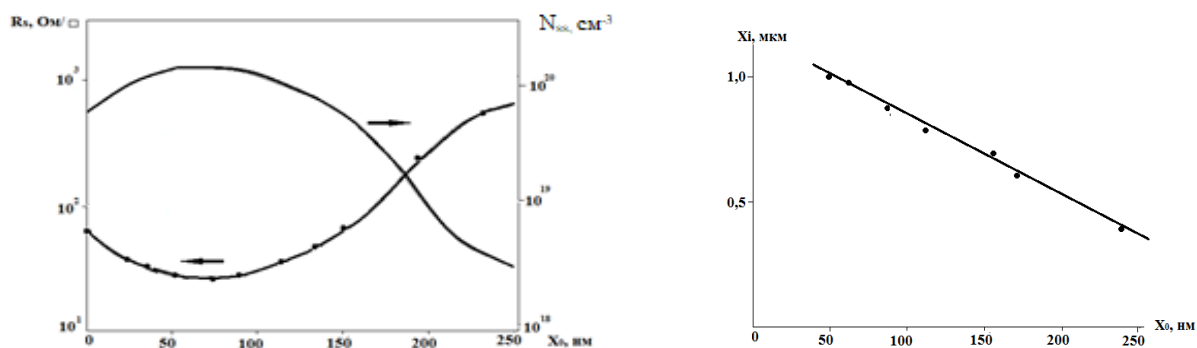


Рис. 6. Зависимости R_s , N_{ss} и x_j от толщины барьерного слоя SiO_2

Уменьшение x_j означает, что мышьяк сравнительно быстро диффундирует через SiO_2 в описанных условиях. Время прохождения мышьяка через барьерный слой толщиной 120 нм при температуре 1100 °С составляет лишь 15 мин. Здесь вновь обнаруживаются гидрофобность и гидрофильность поверхности Si после диффузии и снятия стекла. Для предотвращения образования дефектов на Si во время диффузии рекомендуется применять барьерные окисные слои.

Снимались также зависимости R_s и N_{ss} от толщины барьерного окисного слоя для случая диффузии при температуре 1100 °С в присутствии кислорода O_2 ; коэффициент диффузии здесь составляет $1,5 \cdot 10^{-16}$ см²/с – меньше, чем для случая диффузии в присутствии аргона Ag. По-видимому, при диффузии в присутствии аргона Ag возможна обратная диффузия свободного мышьяка, тогда как при диффузии в присутствии кислорода O_2 должна происходить обратная диффузия As_2O_3 .

Несмотря на толщину слоя АСС порядка 0,8 мкм, за время диффузии (5 ч) в присутствии кислорода O_2 на поверхности Si наращивался слой стекла толщиной до 0,1 мкм; с этим, вероятно, связано уменьшение x_j . Тем не менее, поскольку уменьшение x_j примерно одно и то же для всех образцов (что вызвано одинаковыми условиями диффузии), наклон зависимости x_j от толщины барьерного слоя x_0 не меняет своей величины, и этим эффектом можно пренебречь при расчете коэффициента диффузии мышьяка в SiO_2 в присутствии кислорода O_2 .

Выводы

Проведенное исследование АСС, осажденных при 500 °С из смесей SiH_4 и AsH_3 с Ag, показало, что скорость осаждения резко уменьшается при концентрации AsH_3 в смеси реагентов более 10 мол. %, снижая содержание As_2O_3 в стеклах. С изменением температуры осаждения происходит монотонное изменение максимально допустимой концентрации AsH_3 , которая уменьшается до 1 мол. % при температуре 300 °С. Скорость травления АСС, подвергнутых уплотнению, в растворе HF увеличивается с ростом концентрации мышьяка в стекле, доходя до 2,7 нм/с при 7 мол. % AsO_2 . Диффузия мышьяка в Si из стекол с различной концентрацией As_2O_3 в присутствии аргона Ag дает аномальные результаты по поверхностному сопротивлению диффузионных слоев, чего не наблюдается при замене аргона Ag на кислород O_2 . Обнаружена связь между концентрацией As_2O_3 в стеклах и тенденцией к образованию дефектов в стекле при термообработке. Применение кислорода O_2 вместо аргона Ag приводит к увеличению глубин переходов и поверхностной концентрации As в диффузионных слоях.

Библиография

1. Зи С. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. 454 с.
2. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 315 с.
3. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация: пер с нем. / под ред. М.И. Гусева. М.: Наука, 1983. 342 с.
4. Зебрев Г.И. Физические основы кремниевой наноэлектроники: учеб. пособие для вузов. М.: Лаборатория знаний, 2020. 243 с.
5. Старосельский В.И. Физика полупроводниковых приборов микроэлектроники: учебник. М.: Юрайт, 2019. 463 с.
6. Орлов А.М., Костишко Б.М., Скворцов А.А. Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: учеб. пособие. Ульяновск: УлГУ, 2014. 423 с.
7. Таганцев Д.К. Стеклообразные материалы: учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 204 с.
8. Кручинин Д.Ю., Фарафонтова Е.П. Физическая химия стеклообразного состояния: учебное пособие. М-во науки и высшего образования РФ. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 108 с.
9. Немилев С.В. Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 113 с.
10. Сугано Т., Икомо Т., Такзиси Е. Введение в микроэлектронику М.: Мир, 1989. 315 с.