

УДК 621.315.592

# Диффузия легирующих примесей из полимерных диффузантов и применение этого метода в технологии полупроводниковых приборов

## Обзор

© Е.Г. Гук, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт, В.Б. Шуман, Т.А. Юрре

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 3 июня 1997 г. Принят к печати 6 июля 1998 г.)

Рассмотрены особенности нетрадиционного метода диффузии из полимерных диффузантов различных примесей в кремний и полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ . Приведены результаты использования этого метода в технологии полупроводниковых приборов на кремнии и гетероструктурах AlGaAs/GaAs и InGaAs(P)/InP.

### 1. Введение

Диффузия — один из старейших методов, который многие десятилетия успешно используется в технологии получения полупроводниковых приборов, в том числе и современных приборов, и продолжает развиваться и совершенствоваться.

Один из способов диффузии — диффузия легирующих примесей из твердотельных пленочных диффузантов [1–4]. Этот способ успешно конкурирует с широко распространенным методом диффузии в потоке газа-носителя прежде всего в силу того, что его реализация не требует сложного оборудования для контроля и поддержания состава газовой фазы, предоставляет широкий выбор диффузантов, возможность использования источников, содержащих несколько легирующих элементов, и получения низких поверхностных концентраций ( $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в одностадийном процессе диффузии.

Особо следует отметить привлекательность этого метода для технологии соединений  $A^{III}B^V$ , так как он позволяет проводить диффузионный процесс в открытой системе, не прибегая к специальным мерам по поддержанию постоянного давления летучей компоненты элемента V группы для предотвращения термического разложения материала.

Полимерные диффузанты — относительно новый тип твердотельных пленочных источников, используемый в кремниевой технологии менее 20 лет, а в технологии  $A^{III}B^V$  — менее 10 лет.

Впервые твердотельные пленочные источники были использованы в кремниевой технологии в 60-е годы. Их получали из растворов солей либо кислот. Позднее были созданы пленкообразующие композиции, состоящие из раствора органического полимера (например, целлюлозы) и диспергированных в нем твердых окислов, либо других соединений легирующего элемента [5]. С конца 60-х годов разрабатываются кремнийорганические композиции на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и химических соединений легирующего элемента [1,6,7].

Диффузанты на основе ТЭОС [8–10] до сих пор успешно используются в кремниевой технологии и конкурируют как с диффузией в токе газа, так и с ионной имплантацией благодаря простоте их применения и дешевизне. В 80-х годах эти диффузанты стали широко использоваться в технологии полупроводников  $A^{III}B^V$  [11–13].

При использовании полимерных диффузантов процесс разбивается на две стадии: 1) формирование на поверхности стеклообразной пленки диффузанта, получаемой сушкой на воздухе при температуре 200–300°C из специальной эмульсии, и 2) диффузия легирующей примеси из этой пленки в полупроводник. Основными недостатками ТЭОС являются низкая стабильность раствора, сильные механические напряжения, вызывающие в некоторых случаях растрескивание пленки диффузанта, а также неизбежное присутствие  $\text{SiO}_2$  в составе пленки, приводящее к сложной картине изменения профиля концентрации примеси и требующее удаления  $\text{SiO}_2$  после диффузии.

Принципиально новым подходом к созданию пленочных диффузантов, позволившим устранить отмеченные недостатки, была разработка полностью гомогенных полимерных источников диффузии, включающих атомы легирующих элементов в состав их элементоорганических (ЭО) компонентов. Эта идея впервые была высказана сотрудниками Физико-технического института и Ленинградского технологического института в работе [14]. Позднее использование полимерной матрицы неоднократно предлагалось другими авторами [3,4,15]. Однако в этих публикациях полимер использовался лишь как связующее вещество: как твердый носитель, в котором с большей или меньшей степенью однородности и гомогенности распределено ЭО соединение либо окисел легирующего элемента.

В действительности однородное распределение легирующего элемента в полимерной пленке может обеспечить его химическая связь с полимером или его полная растворимость в полимере. Химическая связь может появляться в результате процесса фотоструктурирова-

ния либо уже присутствовать в случае использования соответствующего ЭО полимера. При этом достигается и возможность точной дозировки легирующей примеси как за счет выбора ЭО соединения, так и за счет варьирования его концентрации в композиции. Вместе с тем была показана возможность введения в состав полимерного диффузанта практически любой легирующей примеси, а также нескольких легирующих элементов одновременно.

Полученные уже в течение первых 6–7 лет интересные экспериментальные данные по исследованию композиций полимерных диффузантов и применению их в полупроводниковой технологии кремниевых силовых приборов были обобщены в книге [2]. Однако высокий уровень уже достигнутых результатов обусловил интенсивное продолжение исследований этих диффузантов как с целью разработки новых приборов, так и для расширения области их применения в технологии приборов на основе поликристаллического Si и соединений  $A^{III}B^V$ . Эти результаты и будут освещены в предлагаемом обзоре.

Цель обзора — познакомить читателей с возможностями и особенностями этого типа твердотельных пленочных источников, а также с результатами, полученными в последнее десятилетие по применению этих источников в научных исследованиях и в технологии приборов на основе Si и соединений  $A^{III}B^V$ . Также будет показана перспективность использования полимерных диффузантов для формирования сверхмелких (менее 100 нм) диффузионных областей в Si и управления временем жизни неосновных носителей заряда (ННЗ).

## 2. Диффузия легирующих примесей из полимерных диффузантов в Si и $A^{III}B^V$

При работе над созданием композиций полимерных диффузантов авторы [14] остановили свой выбор на азидосодержащих фоторезистах, как на наиболее перспективной основе для химической модификации этих фоторезистов в полимерные источники диффузии. Их основными компонентами являются светочувствительный низкомолекулярный арилизид и способный к структурированию пленкообразующий полимер. Под действием ультрафиолетового облучения протекает фотолиз арилизиды с образованием чрезвычайно реакционноспособных промежуточных продуктов — арилнитренов. Эти соединения вызывают поперечную сшивку полимерных цепей, приводящую к образованию фоторельефа с заданными параметрами. Использование ЭО соединений в качестве светочувствительной либо полимерной составляющей композиции позволяет формировать полимерные слои, включающие атомы легирующего элемента непосредственно в состав трехмерной сетки, т.е. химически связанные и равномерно распределенные в ней. Использование таких полимерных слоев в качестве источников диффузии позволяет точно и плавно регулировать содержание в них легирующей примеси.

После формирования слоя полимерного диффузанта на пластинах центрифугированием, в зависимости от типа используемого материала, проводится диффузионный процесс либо сразу после нанесения пленки, либо после предварительной термодеструкции в окисляющей атмосфере. При этом органические соединения разлагаются, а окислы легирующих элементов образуют на поверхности пластины ровную и однородную пленку. После термодеструкции проводится диффузия в интервале температур  $850 \div 1300^\circ\text{C}$  в течение необходимого времени в Si и при  $450 \div 700^\circ\text{C}$  в  $A^{III}B^V$ . Выбор оптимальной температуры и времени деструкции для различных соединений проводился на основе комплексного изучения процесса и подробно описан в обзоре [2].

Уже первые успешные эксперименты с полимерными диффузантами, включающими в свой состав В, Р, Al и другие широко распространенные в кремниевой технологии легирующие примеси, показали, что разброс значений поверхностной концентрации  $N_s$  на пластинах диаметром 60 мм составляет  $\pm 5\%$  при низких и  $\pm 3\%$  при высоких значениях поверхностной концентрации примеси в диффузионном слое при любых режимах диффузии. Получена хорошая воспроизводимость этих результатов от пластины к пластине и от партии к партии [2]. Показано, что при заданном режиме диффузии В, Р, Sb и As значение поверхностной концентрации  $N_s$  определяется только количеством примеси, введенным в состав полимерного диффузанта, приходящимся на единицу поверхности пластины. Это обстоятельство выгодно отличает полимерные диффузанты от диффузантов на основе ТЭОС, для которых зависимость поверхностной концентрации примеси от ее содержания в композиции нелинейна [1].

Диффузия основных легирующих примесей из полимерных диффузантов в Si подробно описана в обзоре [2], поэтому в настоящем обзоре для кремниевой технологии будут показаны возможности метода, выясненные в последнее десятилетие, а диффузия в  $A^{III}B^V$  будет описана более подробно, так как этот метод разработан в ФТИ сравнительно недавно, в 1990 г., и в мировой практике аналогов не имеет.

### 2.1. Диффузия цинка в соединения $A^{III}B^V$

Как уже отмечалось, в технологии  $A^{III}B^V$  полимерные диффузанты привлекательны в первую очередь благодаря возможности проведения диффузии в открытой системе без специальных мер по поддержанию давления паров летучей компоненты V группы. Поэтому при разработке диффузанта одним из основных требований, предъявляемых к полимерной матрице, является защита с ее помощью поверхности полупроводника от разложения. Механическое перенесение разработанных в кремниевой технологии полимерных композиций далеко не всегда эффективно, так как они созданы для окислительной атмосферы и более высоких температур. Для различных соединений  $A^{III}B^V$  были использованы олеофильные по-

лимеры, содержащие Zn. Первые эксперименты были выполнены на InP [16,17] и показали, что полимерная матрица диффузанта образует на поверхности полупроводника слой, препятствующий разложению подложки, что позволяет проводить диффузию цинка до температуры 650°C в течение нескольких часов. Об отсутствии заметного разложения поверхности после диффузии Zn в  $n^0$ -InP при температуре 500°C свидетельствует профиль распределения фосфора в диффузионном слое InP (рис. 1, кривая 1), полученный методом вторично-ионной масс-спектрографии (ВИМС). Для GaAs и твердых растворов — InGaAs, InGaAsP, AlGaAs, InAlAs и InGaP — были получены аналогичные результаты. Профили рас-

Эффективные коэффициенты диффузии Zn в соединениях  $A^{III}B^V$

Материал*	Температура диффузии, °C	$D_{\text{эфф}}, 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$
InP	500	9.4
$\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.39}\text{P}_{0.61}$	500	9.4
$\text{In}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{As}_{0.63}\text{P}_{0.37}$	500	7.3
$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1}$	500	3.6
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	500	2.7
GaAs	650	0.1
$\text{Ga}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{As}$	650	0.9
$\text{Ga}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$	650	9.1
$\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$	500	9.4

Примечание. Время диффузии — 30 мин.

\* Концентрация электронов до диффузии составляла  $5 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

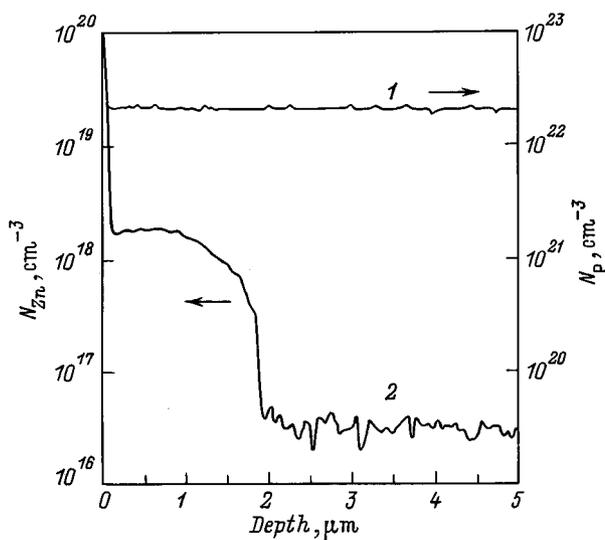


Рис. 1. ВИМС профили распределения фосфора (1) и цинка (2) в InP.

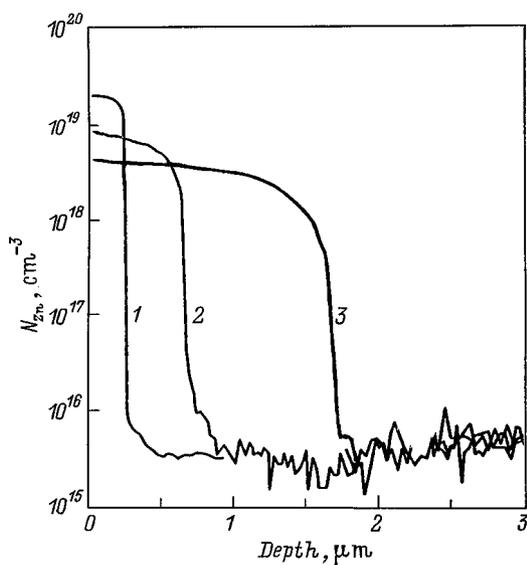


Рис. 2. ВИМС профили распределения цинка в GaAs (1), InGaAs (2) и InGaAsP (3).

пределения Zn (рис. 1 и 2) имеют вид, аналогичный получаемому традиционными методами.

Данные по эффективным коэффициентам диффузии для InP, InGaAsP, InGaAs, GaAs, InAlAs и AlGaAs приведены в таблице (до диффузии концентрация электронов в этих материалах составляла  $5 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [18,19].

Приведенные значения эффективных коэффициентов диффузии близки к значениям, полученным в этих материалах другими методами [20–22]. Хорошо просматривается тенденция заметного увеличения коэффициента диффузии с ростом содержания индия в индийсодержащих и алюминия в алюминийсодержащих соединениях. Эта тенденция позволяет предположить, что процесс диффузии Zn контролируется коэффициентами самодиффузии индия, галлия и алюминия и происходит по механизму "kick-out". Количественные оценки затруднены, так как коэффициент самодиффузии индия определен неточно, а данные по его концентрационной и температурной зависимости отсутствуют.

Из приведенных в работе [23] данных следует, что зависимость глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода ( $x_j$ ) от времени диффузии ( $t$ ) имеет такой же вид ( $x_j^2 \sim t$ ), как и при использовании традиционных методов диффузии [20,21]. Полимерная пленка может рассматриваться как неограниченный источник диффузии при времени процесса менее 2 ч и температурах ниже 650°C.

**2.1.1. Диффузия Zn в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .** Имеющиеся в литературе данные по диффузии Zn традиционными методами в структуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  достаточно противоречивы как по значениям коэффициента диффузии, так и по пределу растворимости Zn [22,24–29]. Противоречивость цитируемых результатов связана с рядом факторов:

- невоспроизводимость условий диффузии;
- неконтролируемое распределение собственных дефектов в приповерхностной области AlGaAs;
- неконтролируемый состав твердого раствора по Al в приповерхностной области, отличающийся от состава в объеме.

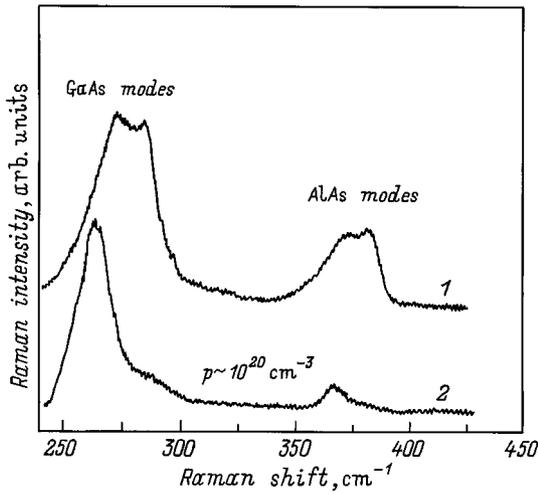


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света до (1) и после (2) диффузии Zn в  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ .

Исследование диффузии Zn из полимерных диффузантах в слой  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0.05-0.54$ ) [19] показало, что этот метод позволяет уменьшить влияние перечисленных факторов на результаты диффузии. В работе [30] наблюдали гомогенизацию состава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в приповерхностной области на глубину до 0.2 мкм после диффузии Zn. Эффект проявлялся в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) этих слоев до и после диффузии Zn. Спектры КРС представлены на рис. 3. До диффузии (кривая 1) на спектрах наблюдались четыре полосы, соответствующие LO-фононам при  $273\text{ см}^{-1}$ ,  $284\text{ см}^{-1}$  (фононы типа GaAs), а также при  $370\text{ см}^{-1}$  и  $381\text{ см}^{-1}$  (фононы типа AlAs), которые указывали на наличие в приповерхностной области образца двух слоев с различным содержанием Al ( $x = 0.2$  и  $x = 0.4$ ). После диффузии Zn на спектрах наблюдались только два пика ( $263\text{ см}^{-1}$  и  $360\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие сильно легированному ( $p \sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$ )  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ . Наличие на спектре КРС слабого плеча при  $295\text{ см}^{-1}$  показало, что сформировался приповерхностный слой с низким содержанием ( $x \leq 0.1$ ) AlAs.

Исследования спектров КРС на разных участках пластины показали, что до диффузии неоднородность по содержанию Al в приповерхностной области твердого раствора на площади пластины  $30 \times 30\text{ мм}^2$  достигала 200%. После диффузии отклонения по составу Al на тех же пластинах не превышали 15–20%. Кроме гомогенизации по составу наблюдалось уменьшение содержания Al в приповерхностной области на глубину до 0.1–0.2 мкм.

Для всех исследованных составов после диффузии удалось получить концентрацию дырок в приповерхностном слое от  $2 \cdot 10^{19}$  до  $10^{20}\text{ см}^{-3}$ , при этом глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода для  $x = 0.05$  и  $0.2$  была почти на порядок ниже, чем для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с  $x = 0.5$ .

**2.1.2. Диффузия Zn в InP.** Известно, что в InP далеко не всегда удается достигнуть 100% активации Zn, введенного традиционными методами диффузии [31,32]. По данным некоторых авторов [33], концентрация дырок в легированном слое составляет лишь 10–20% от концентрации введенного Zn. В работе [19] было показано, что важным с точки зрения полной активации введенной примеси является выбор концентрации Zn ( $N_{\text{Zn}}$ ) в приповерхностной области, не превышающей значения предела его растворимости ( $L_{\text{Zn}}$ ) при температуре диффузии. При использовании полимерных диффузантах легко добиться оптимального значения  $N_{\text{Zn}}$  в растворе полимера. Наиболее удобны, как показано в [23], для получения легированных Zn диффузионных слоев InP полимерные пленки, содержащие не более 10% цинка в объеме. В этом случае, по данным ВИМС и комбинационного рассеяния света, концентрация дырок в диффузионном слое соответствует концентрации введенного Zn. С этими данными хорошо соотносится значение энергии активации цинка  $Q = 0.53\text{ эВ}$  [23], полученное из температурной зависимости коэффициента диффузии  $D_{\text{eff}}$ . По теоретическим оценкам [34], для электрически активного цинка, занимающего узлы кристаллической решетки, можно ожидать энергию активации 0.37 эВ, а для нейтрального межузельного Zn —  $Q = 1.25\text{ эВ}$ . Следует заметить, что в экспериментальных работах для Zn, введенного другими методами, были получены различные значения  $Q = 0.3-0.4\text{ эВ}$  [34,35] и  $Q = 1.3-1.6\text{ эВ}$  [20,36,37].

Кроме разной степени активации при изменении соотношения между  $N_{\text{Zn}}$  и  $L_{\text{Zn}}$  наблюдается изменение вида профиля распределения Zn. На рис. 4 представлены ВИМС профили распределения атомов Zn в InP после

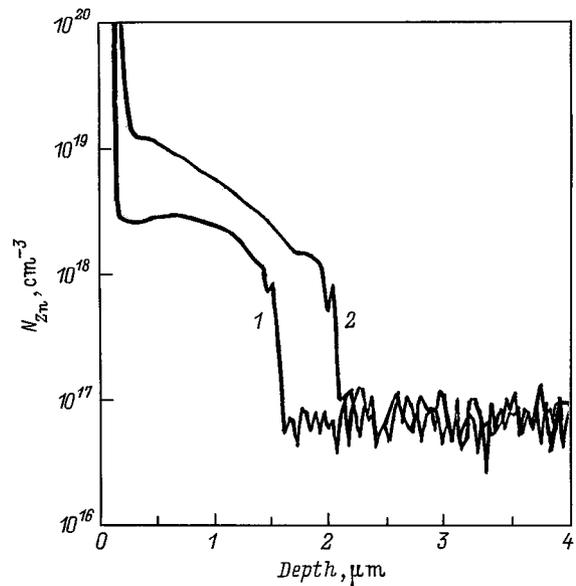


Рис. 4. ВИМС профили распределения цинка в InP после диффузии при  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Концентрация Zn в источнике, %: 1 — 1, 2 — 20.

диффузии при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин для двух концентраций Zn в источнике (1 и 20%). Профиль, представленный кривой 1, соответствует соотношению  $N_{\text{Zn}} < L_{\text{Zn}}$  (1% Zn), и его вид хорошо известен по многочисленным публикациям (см., например, [20]). Такой вид профиля распределения Zn можно назвать типичным для диффузии Zn в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Аномальный вид профиля распределения атомов Zn при  $N_{\text{Zn}} > L_{\text{Zn}}$  (20% Zn, кривая 2) также наблюдался рядом исследователей [38] и связывался ими с интенсивным дефектообразованием в диффузионной области.

Таким образом, результаты исследования диффузии Zn в  $n^0\text{-InP}$  и  $i\text{-InP}$  из полимерных пленочных диффузантов в стационарном режиме хорошо согласуются с данными авторов, использующих другие методы диффузии. Однако в первом случае результаты получены более простым методом — в открытой системе без поддержания давления паров летучей компоненты соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Кроме того, важной особенностью метода является возможность полной активации введенного Zn без последующего отжига, что не всегда удается осуществить другими методами.

Проведение процесса диффузии в открытой системе, без поддержания давления паров летучей компоненты соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , дает возможность легко исследовать разные стадии диффузионного процесса при одинаковых условиях, что не всегда возможно другими методами. Эти исследования представляют интерес с точки зрения изучения дефектообразования, выяснения поведения неравновесных собственных дефектов и их взаимодействия с легирующими примесями и понимания механизма диффузии.

Результаты такого рода, полученные для InP, приведены в работах [19,23,39]. Эти исследования [23] выявили ряд интересных особенностей начальной, наиболее неравновесной и малоизученной стадии диффузионного процесса.

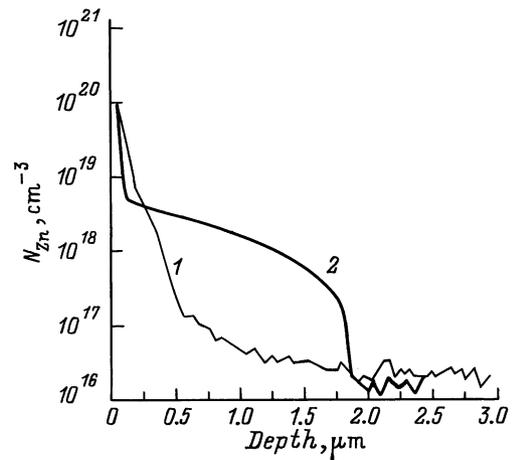
- На начальной стадии диффузии (НСД) обнаружена аномально быстрая диффузия атомов Zn с  $D_{\text{эф}} \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  при температуре  $375^{\circ}\text{C}$ , что на 2–4 порядка выше  $D_{\text{эф}}$  для стационарного процесса диффузии.

- Низкая, ниже 50%, степень активации введенного цинка.

- Вид профиля распределения Zn после НСД при температурах ниже  $500^{\circ}\text{C}$  заметно отличается от профиля после стационарной диффузии (рис. 5, кривые 1 и 2). Наибольшие отклонения наблюдаются при  $N_{\text{Zn}} > L_{\text{Zn}}$ .

- Вид профиля распределения Zn в полуизолирующем  $i\text{-InP}$ , полученного после НСД, аналогичен профилям, полученным после стационарной диффузии, т. е. представляет собой участок плато, заключенный между двумя различными диффузионными фронтами [40].

- Процесс НСД сопровождается генерацией большого числа микродефектов [23,39]. Наиболее сильное дефектообразование происходит при  $N_{\text{Zn}} > L_{\text{Zn}}$ . При этом область, в которой наблюдается генерация дефектов, распространяется в объем полупроводника на большую



**Рис. 5.** ВМС профили распределения Zn в InP после начальной стадии диффузии до температуры  $450^{\circ}\text{C}$  (1) и после стационарной диффузии при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин (2).

глубину, чем диффузионный фронт. Сравнительные исследования распределения дислокаций и микродефектов по глубине диффузионных слоев после разных стадий диффузионного процесса позволили выяснить поведение неравновесных собственных дефектов [23] и показали, что процессы дефектообразования и диффузии развиваются очень динамично во времени, и эта динамика по сути дела не исследована и не учитывается при теоретическом анализе процесса диффузии легирующих примесей.

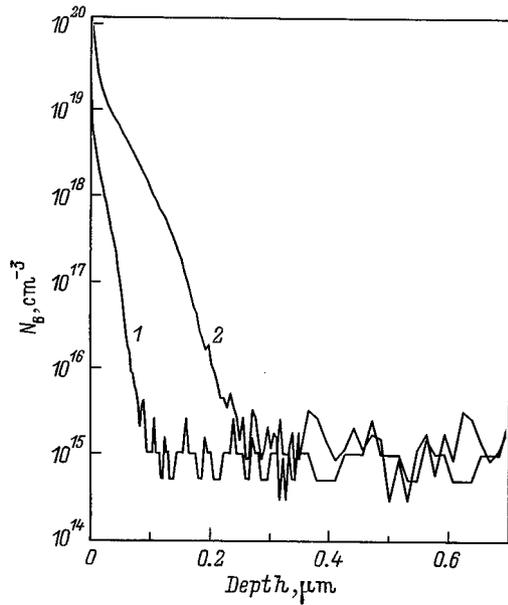
## 2.2. Новые возможности рассматриваемого метода в кремниевой технологии

В последнее десятилетие были выяснены такие возможности метода диффузии из полимерных диффузантов, как формирование сверхмелких диффузионных слоев, управление временем жизни носителей заряда, а также эффективность его применения в научных исследованиях. В частности, применение полимерных диффузантов позволило провести прямые исследования влияния серы на параметры высоковольтных приборов.

### 2.2.1. Формирование сверхмелких диффузионных слоев.

Хорошо известно, что традиционные методы диффузии не обеспечивают воспроизводимого получения мелких (менее 100 нм) легированных и слабо легированных (менее  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) областей в Si, что и явилось причиной перехода от диффузионной технологии к ионной имплантации при производстве кремниевых МОП структур в интегральных схемах.

Исследования, результаты которых приведены в работе [4], показали, что применение полимерных диффузантов в качестве источника легирующей примеси дает весьма обнадеживающие результаты. Путем изменения



**Рис. 6.** ВИМС профили распределения бора в Si после диффузии при условиях: 1 — 900°C, 10 мин; 2 — 1000°C, 10 мин.

концентрации легирующей примеси в полимерном диффузante можно воспроизводимо изменять концентрацию примеси в приповерхностной области от  $5 \cdot 10^{17}$  до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , а выбором температурно-временного режима добиваться полной активации введенной примеси и получения легированных областей с размером менее 100 нм. На рис. 6 приведен ВИМС профиль распределения бора.

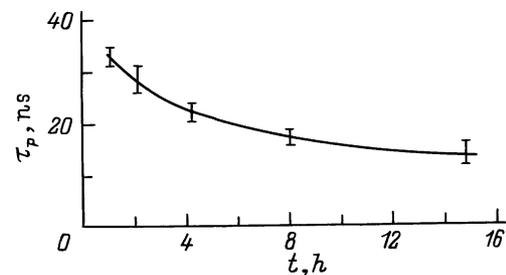
**2.2.2. Управление временем жизни неосновных носителей заряда (ННЗ).** Перед разработчиками полупроводниковых приборов стоят разные задачи: для быстродействующих приборов предпочтителен материал с малым временем жизни ННЗ, а для высоковольтных диодов и солнечных батарей — материал с высоким временем жизни ННЗ. Использование полимерных диффузентов в технологии позволяет решать эти полярные задачи, управляя временем жизни в материале активной области прибора. Обычно для достижения высокого времени жизни в ходе высокотемпературных термообработок используют методы, предотвращающие проникновение нежелательных примесей и дефектов Шоттки с поверхности пластины в объем [42,43], или методы, позволяющие удалить нежелательные примеси из объема как геттерированием жидкой фазой [44], так и геттерированием с последующим длительным отжигом в том интервале температур, в котором растворимость центров рекомбинации мала, а коэффициенты диффузии велики (700–900°C) [45]. В работе [46] показано, что использование полимерных источников диффузии позволяет получить большие времена жизни дырок и электронов ( $\tau_p, \tau_n$ ) в кремниевых *pin*-структурах даже в условиях,

когда высокотемпературные термообработки проводятся на воздухе. Лучшие результаты ( $\tau_p, \tau_n = 150 \div 300$  мкс) близки к величинам, имевшимся в исходных монокристаллах.

Для получения материала с малым временем жизни ННЗ при традиционном способе создания мощных высокочастотных диодов обычно вначале формируют кремниевую структуру с *p-n*-переходами, а затем при более низкой температуре (800–900°C) вводят атомы Au либо Pt, чтобы создать необходимую концентрацию центров рекомбинации в базе. Разработка полимерных источников диффузии, включающих в свой состав элементоорганическое соединение золота, дала возможность впервые предложить способ диффузии глубоких примесей из ограниченного источника. В результате получена высокая однородность концентрации золота в объеме пластины — профиль распределения концентрации  $N_{Au}$  не имел *U*-образного характера. Послойное измерение концентрации золота показало, что разброс  $N_{Au}$  не превышал 5% как по толщине пластины, так и по ее площади. Этот метод позволял получать воспроизводимые результаты независимо от истории образца; плотность дислокаций и концентрация мелкой примеси практически не влияли на результаты. Удалось получить величину  $N_{Au}$  в пределах  $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  с хорошей воспроизводимостью результатов и проводить этот процесс при высоких температурах (900–1200°C), характерных для диффузии мелких примесей [2].

В работе [47] исследовалась возможность совместной диффузии бора и платины. Работа проводилась на полированных и шлифованных пластинах *n-Si* с  $\rho_0 = 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . После формирования пленки полимерного диффузанта проводилась его деструкция при 450°C в течение 30 мин и диффузия на воздухе в заданном режиме.

Концентрация и однородность распределения Pt оценивались по величине и однородности величины  $\tau_p$  в базе диодных структур. При прочих равных условиях (например, при диффузии в течение часа при 1200°C) величина  $\tau_p$  в пластинах с шлифованной поверхностью в 3–4 раза ниже, чем в полированных. Из-за нестабильности твердого раствора Pt–Si скорость охлаждения после диффузии также влияет на ее результаты. Так, например, охлаждение до 800°C со скоростью 1°C/мин повышает величину  $\tau_p$  в несколько раз. Поэтому в основном при-



**Рис. 7.** Зависимость времени жизни дырок от времени совместной диффузии платины и бора.

менялась воздушная закалка — охлаждение пластин до комнатной температуры за несколько секунд. При увеличении времени диффузии величина  $\tau_p$  убывает (рис. 7). Рост концентрации Pt с увеличением времени диффузии может указывать на механизм диффузии, ограниченный притоком вакансий, диффундирующих с поверхности и образующихся в объеме материала. Этот механизм был обнаружен ранее при диффузии золота в кремний [48]. Судя по полученным минимальным величинам  $\tau_p$ , а также по степени компенсации удельного сопротивления базы, в работе [47] предельная растворимость платины ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) не достигалась. Увеличение температуры диффузии от 1100 до 1200°C заметно повышает однородность и воспроизводимость результатов, а также концентрацию платины.

Эксперименты в работе [47] были проведены с источниками, содержащими как избыток Pt, так и низкую ее концентрацию, что обеспечивало диффузию как из неограниченного, так и из ограниченного источника и управление величиной времени жизни от 10 нс до 10 мкс.

### 2.2.3. Влияние серы на параметры высоковольтных приборов.

Известно, что введение серы в кремний любым традиционным методом, например, в запаянной ампуле [49], неизбежно вызывает эрозию его поверхности. Это обстоятельство не позволяло провести прямые исследования влияния серы на параметры полупроводниковых приборов. Как известно, сера создает в кремнии донорные уровни с энергиями  $E_d = 0.18$  и  $0.37$  эВ и имеет коэффициент диффузии, превосходящий на 3 порядка коэффициент диффузии Al [49]. Исследования по диффузии серы в кремниевые высоковольтные структуры из полимерных диффузантов проведены в работе [50]. Использование полимерного источника диффузии позволило регулировать количество серы на единице площади пластины в широких пределах, что обеспечивало полное отсутствие эрозии на поверхности кремния. Высокое качество поверхности сохранялось и при максимальном количестве диффузанта ( $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), при этом концентрация серы в диффузионном слое была близка к предельной растворимости. Пленка полимера, содержащего органическое соединение серы, наносилась на высоковольтные диодные структуры либо на пластины кремния  $n$ -типа ( $\rho_0 = 20\text{--}200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) и  $p$ -типа ( $\rho_0 = 10\text{--}700 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). При диффузии S предварительная термодеструкция полимерной пленки не проводилась из-за крайне высокой летучести  $\text{SO}_2$ . Диффузия проводилась на воздухе при температурах 1000–1200°C, время процесса варьировалось от 15 мин до нескольких часов. После удаления поверхностного слоя на пластинах контролировалась концентрация электрически активной серы.

В результате проведенных исследований было установлено, что диффузия серы в  $p$ -Si приводит к изменению типа проводимости материала, а в  $n$ -Si снижает величину удельного сопротивления  $\rho$ . Разброс величины  $\rho$  по пло-

щади пластины  $< 5\%$ . Концентрация серы практически не зависела от скорости охлаждения, от концентрации дислокаций (в пределах  $0\text{--}2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ ), а также от типа проводимости и  $\rho_0$ . При прочих равных условиях, на концентрацию S влияла обработка поверхности исходных пластин: в шлифованном кремнии она примерно на порядок выше, чем в травленном. Это свидетельствует о том, что захват серы поверхностью кремния происходит только на начальном этапе термообработки (как и в случае диффузии Al в окисляющей атмосфере), т.е. можно считать, что имела место диффузия S из ограниченного источника. Сера сравнительно свободно проникает через  $p^+$ -слой, тогда как  $n^+$ -слой задерживает серу. Геттерирование введенной в кремний серы путем последующей диффузии фосфора малоэффективно. Так, после 4-часовой диффузии фосфора при 1230°C концентрация S в пластине толщиной 0.35 мм снизилась всего в 3 раза. В то же время длительный отжиг при 800°C пластин с введенной серой незначительно снижал ее концентрацию. В последнем случае геттерирование за счет распада твердого раствора шло медленно, поскольку коэффициент диффузии серы при 800°C слишком мал ( $< 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Пробивные напряжения ( $U_{br}$ ) диодных структур после введения серы снижались и соответствовали величине удельного сопротивления базы. Следует заметить, что низкая эффективность геттерирования серы является положительным фактом в случае целенаправленного введения этого элемента в кремний при изготовлении приборов. Однако из этого же факта следует, что необходимо тщательно избегать присутствия даже следов серы в технологической цепочке изготовления высоковольтных приборов, поскольку именно сера может быть одной из причин снижения пробивных напряжений Si-приборов, а также термической нестабильности Si [50].

### 2.2.4. Заключение по п. 2.2.

Проведенные исследования показали, что полимерные диффузанты существенно расширяют набор легирующих примесей и их комбинаций по сравнению с известными пленочными диффузантами и другими методами диффузии благодаря многообразию мономерных и полимерных элементо-органических соединений. Эти особенности позволили впервые реализовать диффузию примесей, создающих глубокие уровни, из ограниченного источника, а также совместную диффузию этих примесей с мелкими примесями. В результате оказалось возможным управление временем жизни ННЗ в активной области кремниевых приборов от 10 нс до 10 мкс.

Полимерные диффузанты позволяют ввести в Si практически все требуемые примеси, точно и плавно регулировать поверхностную концентрацию примеси ( $N_s$ ) в пределах нескольких порядков, получая при этом высокую однородность величины  $N_s$ . Причем в ряде случаев (как, например, при диффузии серы) этот метод является единственным способом избежать эрозии поверхности.

Разброс значений  $N_s$  на пластинах диаметром 60 мм составляет  $\pm 5\%$  — при низких и  $\pm 3\%$  — при высоких значениях  $N_s$  в диффузионном слое при любых режимах диффузии. Полученные результаты не уступают результатам, получаемым традиционными методами: диффузией в токе газа, диффузией из источников на основе ТЭОС, ионной имплантацией, — однако достигаются более простым, удобным и дешевым методом.

В технологии полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  применение полимерных диффузантов позволяет проводить процесс в открытой системе, без специальных мер по поддержанию давления паров летучей компоненты  $V$  группы, в отличие от ампульной диффузии и диффузии в токе газа-носителя. Кроме того, в отличие от других пленочных твердотельных источников удается избежать возникновения избыточных механических напряжений в приповерхностной области полупроводника и обеспечить полную активацию легирующей примеси.

Эти возможности и особенности предопределили эффективность использования метода в научных исследованиях, а также его применение в технологии полупроводниковых приборов.

### 3. Применение полимерных диффузантов в технологии полупроводниковых приборов

Упомянутые выше результаты позволили использовать полимерные диффузанты в технологии мощных кремниевых полупроводниковых приборов: высоковольтных диодов и тиристоров, модуляторных тиристоров, сравнимых по быстродействию с мощными водородными тиратронами. Следует отметить, что однородность диффузионных слоев имеет решающее значение для получения модуляторных тиристоров. Повышение этой однородности за счет использования полимерных диффузантов позволило получить модуляторные тиристоры с мощностью в импульсе  $10^6$  Вт и временем фронта импульса 15–30 нс [51–55]. Использование полимерных диффузантов обеспечило промышленный выпуск модуляторных тиристоров типа КУ-102 и КУ-108 в объединении "Светлана".

Полимерные диффузанты были использованы в технологии получения солнечных элементов разного типа и силовых приборов на кремнии, а также для создания подконтактных слоев в светодиодных структурах  $AlGaAs/GaAs$  и  $p-n$ -переходов в фотоприемных структурах на основе  $InGaAs/InP$  для волоконно-оптических линий связи.

#### 3.1. Ограничительные диоды

Одно из применений полимерных композиций, обеспечивающих максимальную поверхностную концентрацию бора, — это создание мощных быстродействующих ди-

одов с временем срабатывания  $10^{-11}$  с для защиты от кратковременных перенапряжений. В работах [56,57] изучались свойства кремниевых ограничительных диодов, полученных с использованием полимерных источников диффузии. Измерения показали, что у части диодов отсутствуют микроплазмы даже при площади диодов более  $1 \text{ см}^2$ , а у остальных — напряжения пробоя первой микроплазмы очень близки к напряжению пробоя на основной площади  $p-n$ -перехода. Такой пробоем можно считать квазиоднородным. Характеристикой однородности пробоя диода служила величина дифференциального сопротивления на линейном участке обратной ветви импульсной вольт-амперной характеристики диодов. Как показали эксперименты и расчет, основным фактором, определяющим величину дифференциального сопротивления при длительности импульса более или порядка  $10^{-5}$  с, является разогрев области лавинного умножения протекающим током. Более однородному пробоем соответствует более однородное по площади диода выделение тепла и, следовательно, меньшее дифференциальное сопротивление. Благодаря однородности диффузионного слоя получены диодные структуры площадью  $1-5 \text{ см}^2$ , при пробое которых лавинный ток протекает практически по всей площади  $p-n$ -перехода уже при плотности обратного тока  $10 \text{ А/см}^2$  (при дальнейшем росте тока дифференциальное сопротивление остается постоянным).

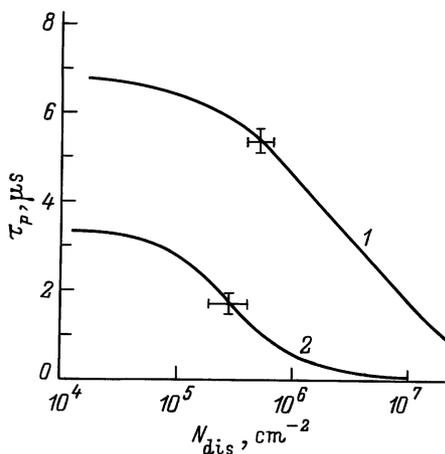
#### 3.2. Солнечные элементы

Обычно мелкие  $p-n$ -переходы в кремнии формируют либо диффузией из газовой фазы, либо ионной имплантацией. Однако в работе [58] показано, что полимерные диффузанты позволяют получать мелкие диффузионные слои ( $0.3-1 \text{ мкм}$ ) с малым разбросом поверхностной концентрации на пластинах большой площади. С использованием бор- и фосфорсодержащих диффузантов из промышленного монокристаллического кремния получены солнечные элементы, предназначенные для работы с концентраторами солнечной энергии. Они имели характеристики, близкие к тем, которые получены методом диффузии из газовой фазы [59] или ионного внедрения [60]. Высокое значение коэффициента заполнения вольт-амперных характеристик ( $0.82-0.83$ ) свидетельствовало о малом сопротивлении растекания фронтального эмиттерного слоя и о возможности оптимизировать слои сопротивление применительно к выбранной контактной сетке. Разброс характеристик солнечных элементов (ток короткого замыкания  $33-35 \text{ мА/см}^2$  для внеатмосферного (космического) солнечного облучения, напряжение холостого хода  $590 \text{ мВ}$ ), полученных из одной пластины диаметром 60 мм, не превышал  $\pm 2\%$  при размере элемента  $4.6 \times 4.6 \text{ мм}^2$ .

Одним из перспективных материалов для изготовления солнечных элементов является профилированный поликристаллический кремний (ПК). Основной его недостаток — низкое время жизни неосновных носителей

заряда (ННЗ) и, как следствие, низкая эффективность солнечных элементов. Особенностью ПК является достаточно высокая плотность дислокаций, которая к тому же может изменяться в широких пределах от зерна к зерну. Этот параметр оказывает сильное влияние на электрофизические характеристики ПК и, в том числе, на время жизни ННЗ. В работе [61] изучен процесс высокотемпературного геттерирования профилированного ПК, полученного методом Степанова и предназначенного для изготовления солнечных элементов большой площади. Эффективность геттерирования исследована в зависимости от плотности дислокаций в исходном материале. В пределах протяженности зерна плотность дислокаций колебалась около некоторых постоянных величин, различных для разных зерен (от  $10^2$  до  $10^8$  см $^{-2}$ ). На зернах поликристалла с определенной плотностью дислокаций формировались диодные меза-структуры.

Эффективность геттерирования оценивалась по значению времени жизни электронов  $\tau_n$  при высоком уровне инжекции, измеренному методом, описанным в работе [62]. Данные по плотности дислокаций и величинам  $\tau_n$  усреднялись по большому количеству образцов. В качестве геттера был использован фосфорсодержащий полимерный источник. Высокотемпературное геттерирование проводилось в течение двух часов при  $1200^\circ\text{C}$ , при этом поверхностная концентрация фосфора в диффузионном слое составляла  $10^{21}$  см $^{-3}$ . Последующий низкотемпературный отжиг ( $700^\circ\text{C}$ ) проводился с целью усилить экстракцию металлических примесей. После удаления  $n^+$ -слоя на пластинах формировался мелкий  $n^+ - p$ -переход при  $850^\circ\text{C}$  с поверхностной концентрацией порядка  $10^{20}$  см $^{-3}$ . Была продемонстрирована высокая эффективность высокотемпературного



**Рис. 8.** Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда ( $\tau_n$ ) от плотности дислокаций ( $N_{dis}$ ) в пластинах поликристаллического кремния: 1 — подвергнутых высокотемпературному геттерированию фосфорсодержащим полимерным диффузантом и последующему низкотемпературному отжигу, 2 — контрольных, подвергнутых только низкотемпературному отжигу.

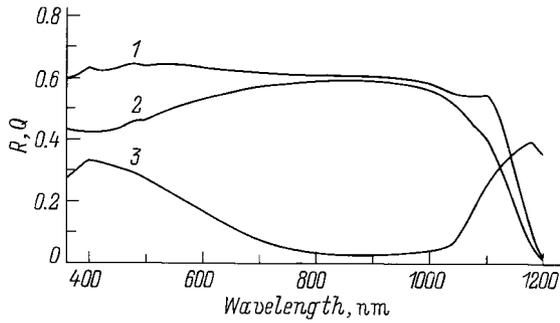
геттерирования, позволяющего повысить величину  $\tau_n$  в несколько раз. Эффективность геттерирования зависит от количества дислокаций в ПК. Из рис. 8 следует, что больший геттерирующий эффект достигается в области с низкими и средними значениями плотности дислокаций. При плотности дислокаций  $10^2 - 10^3$  см $^{-2}$  на отдельных меза-структурах величина  $\tau_n$  достигала 20 мкс. При плотности дислокаций больше  $10^7$  см $^{-2}$  значение  $\tau_n$  остается малым, менее 1 мкс. В результате высокотемпературного геттерирования избыточные токи утечки в  $n^+ - p$ -переходах, вызванные металлическими преципитатами в области объемного заряда, снижаются до  $10^{-7}$  А/см $^2$ , диффузионные токи — до  $10^{-11}$  А/см $^2$ , а коэффициент идеальности вольт-амперной характеристики приближается к единице.

### 3.3. Многопереходные кремниевые концентраторные солнечные элементы

Солнечные элементы, предназначенные для преобразования концентрированного солнечного излучения, разрабатываются уже много лет [63,64]. Важнейшая проблема, возникающая при большой концентрации солнечного излучения, — получение последовательного сопротивления концентраторного солнечного элемента (КСЭ) не выше  $R_s = 10^{-2} - 10^{-3}$  Ом·см $^2$ . При разработке традиционных структур с  $p - n$ -переходами, плоскость которых перпендикулярна падающему световому потоку, неизбежно возникают взаимно противоречивые требования к слоевому сопротивлению эмиттера, спектральной чувствительности, затенению, создаваемому контактной сеткой, и т. д. Поэтому при таком конструктивном исполнении КСЭ получить малые величины  $R_s$  не удастся и КПД таких элементов растет с увеличением интенсивности освещения примерно до 60–80 солнц, а затем падает. Помимо традиционных структур с "горизонтальными"  $p - n$ -переходами были также получены структуры многопереходных КСЭ с вертикальными  $p - n$ -переходами [63], которые гораздо лучше отвечают требованиям, предъявляемым к КСЭ.

Для изготовления КСЭ были использованы пластины кремния  $p$ -типа (марки КДБ-12) диаметром 40–60 мм, толщиной 300 мкм, на которых путем последовательной диффузии бора и фосфора из полимерных источников [2] была изготовлена  $p^+ - p - n^+$ -структура. Толщина диффузионных слоев составляла 1 мкм. После диффузии фосфора проводился 15-часовой отжиг пластин при  $720^\circ\text{C}$  для геттерирования примесей с глубокими уровнями. Эта технология обеспечивает время жизни электронов (измеряемое методом Лэкса) в пределах 45–55 мкс, т. е. диффузионная длина электронов превышала толщину базы [65,66].

Спектральная зависимость коэффициента отражения ( $R$ ) одного из образцов представлена на рис. 9 кривой 3. Двухслойное просветляющее покрытие дает по сравнению с однослойным покрытием более широкую спектральную область малых значений коэффициента



**Рис. 9.** Спектральные характеристики концентраторных солнечных элементов: 1 — эффективный внутренний коэффициент собирания ( $Q/(1-R)$ ), 2 — внешний коэффициент собирания ( $Q$ ), 3 — коэффициент отражения от лицевой поверхности ( $R$ ).

отражения — в интервале  $\lambda = 710\text{--}1010\text{ нм}$  значение  $R$  не превышает 5%. Спектральная зависимость коэффициента собирания носителей ( $Q$ ) для того же образца показана на рис. 9 кривой 2, а эффективного коэффициента собирания —  $Q/(1-R)$  — кривой 1. Как видно из приведенных данных, сформированные многопереходные КСЭ имеют высокую чувствительность и в инфракрасной (ИК), и в ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. В ИК области высокое собирание неосновных носителей обусловлено уменьшением расстояния (по сравнению с планарной структурой), которое носители проходят до их разделения вертикальными  $p$ - $n$ -переходами. В УФ области спектра наблюдается высокое собирание носителей, связанное с тем, что УФ излучение поглощается не в сильно легированном эмиттере, а непосредственно в слабо легированной базе, имеющей большую диффузионную длину и низкую скорость поверхностной реком-

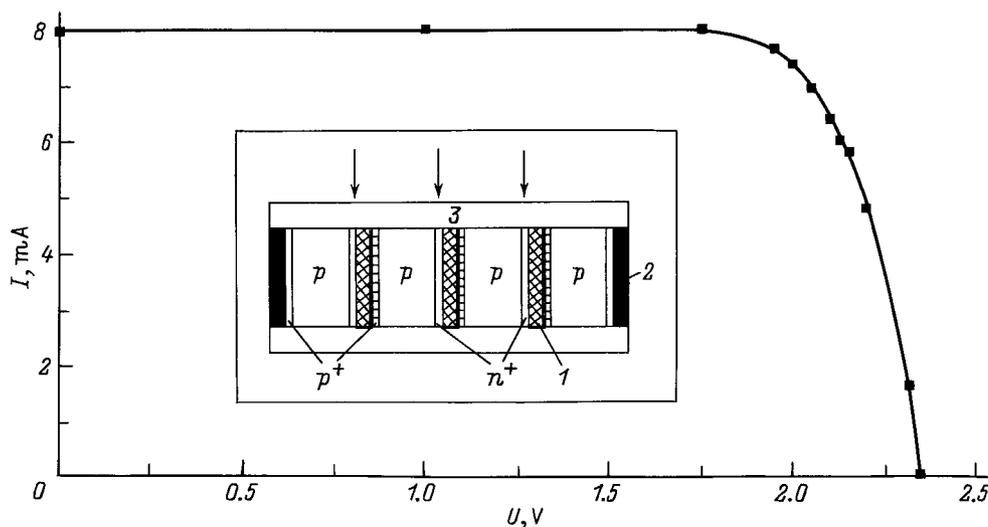
бинации. Таким образом, эффективный коэффициент собирания носителей практически не зависит от длины волны в широком диапазоне длин волн (340–1080 нм).

Ток короткого замыкания ( $I_{sc}$ ), рассчитанный на фотоактивную поверхность одной структуры, имел величины в интервале 27.5–30 мА/см<sup>2</sup> (AM0, 25°C). Характеристика одного из образцов при концентрации солнечного излучения  $K = 22$  приведена на рис. 10. Напряжение холостого хода ( $U_{oc}$ ) на этом КСЭ достигало 2350 мВ,  $I_{sc} = 8\text{ мА}$ , а коэффициент заполнения ( $FF$ ) составил 0.8. Высокая величина  $FF$  свидетельствует о малом последовательном сопротивлении ( $\sim 10^{-2}\text{ Ом/}\square$ ) в расчете на одну структуру, достигнутом благодаря сплошной металлизации сильно легированных  $p^+$ - и  $n^+$ -слоев. Коэффициент полезного действия преобразования излучения ( $\eta$ ) при мощности облучения в 22 солнца составляет более 11% (AM1.5).

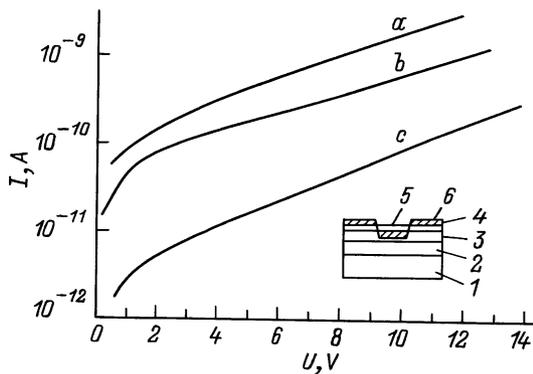
Таким образом, разработанная технология впервые позволила получить на основе промышленного кремния концентраторные солнечные элементы с вертикальными  $p$ - $n$ -переходами, имеющие вполне удовлетворительные характеристики. Высокая чувствительность в УФ области позволяет использовать эти структуры в качестве датчиков в этой области спектра.

### 3.4. Фотоприемники

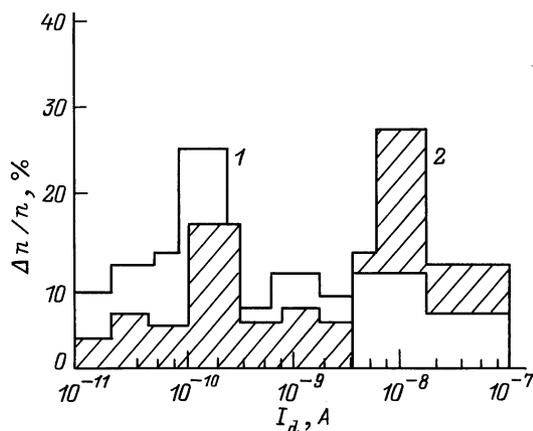
Диффузия Zn из полимерных пленок была использована для создания  $p^+$ -области и  $p$ - $n$ -перехода в  $pin$ -фотодиодах на основе структуры  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ , предназначенных для работы в волоконно-оптических линиях связи. Конструкция  $pin$ -фотодиода представлена на вставке рис. 11 [67]. Структура выращивалась методом жидкофазной эпитаксии на подложках InP. Для получения  $i$ -области была использована оригинальная



**Рис. 10.** Нагрузочная характеристика концентраторного солнечного элемента (КСЭ), содержащего 4 последовательно соединенных  $p$ - $n$ -перехода, при интенсивности освещения 22 солнца. На вставке изображена структура КСЭ: 1 — силумин, 2 — электрод, 3 — антиотражающее покрытие.



**Рис. 11.** Обратные ветви вольт-амперных характеристик ( $T = 300\text{ K}$ )  $p-n$ -переходов, полученных при следующих режимах диффузии:  $a - T = 550^\circ\text{C}$ , 30 мин,  $N_{\text{Zn}} > L_{\text{Zn}}$ ;  $b - T = 550^\circ\text{C}$ , 30 мин,  $N_{\text{Zn}} < L_{\text{Zn}}$ ;  $c - T = 450^\circ\text{C}$ , 30 мин,  $N_{\text{Zn}} < L_{\text{Zn}}$ . На вставке — схема конструкции  $pin$ -фотодиода: 1 —  $n\text{-InP:Sn}$ ; 2 — буферный слой  $n^0\text{-InP}$ ; 3 — узкозонный слой  $n\text{-InGaAs}$  ( $\text{InGaAsP}$ ) с шириной запрещенной зоны  $E_g = 0.73(0.8)\text{ эВ}$ ; 4 —  $\text{SiO}_2$ ; 5 —  $p\text{-InGaAs}$  ( $\text{InGaAsP}$ ); 6 —  $n\text{-InGaAsP}$  с  $E_g \approx 1.0\text{ эВ}$ .



**Рис. 12.** Гистограммы распределения по пластине значений темнового тока  $I_d$  при обратном напряжении смещения  $U = 5\text{ В}$  на  $p-n$ -переходах, полученных диффузией из полимерных диффузантов (гистограмма 1) и ампульной диффузией (гистограмма 2).

методика выращивания чистых (с концентрацией ниже  $10^{16}\text{ см}^{-3}$ ) слоев твердых растворов, основанная на геттерировании фоновых примесей раствором-расплавом, легированным редкоземельными элементами (РЗЭ). В фотоприемных структурах  $i$ -слой имел концентрацию порядка  $10^{15}\text{ см}^{-3}$  и подвижность при  $300\text{ K}$ , равную  $(1.0-1.5) \cdot 10^4\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [67]. Диффузия проводилась в окна маски из  $\text{SiO}_2$ , сформированные фотолитографией. Эта же маска служила защитой периферии  $p-n$ -перехода. Для этих фотоприемников существенным является сочетание в одном приборе высокого быстродействия ( $\lesssim 100\text{ нс}$ ), чувствительности, а также малых темновых токов.

На рис. 11 приведены вольт-амперные характеристики  $pin$ -фотодиодов на основе  $\text{InP}$  и  $\text{InGaAs}$ , полученных в разных режимах диффузии. Проведенные исследования позволили найти оптимальные режимы получения локальных  $p-n$ -переходов с плотностью темновых токов  $5 \cdot 10^{-7}\text{ А/см}^2$  при обратном смещении  $5\text{ В}$ . Следует отметить, что полученные значения не уступают лучшим известным аналогам [68].

Кроме того, разработанный метод позволяет повысить процент выхода годных  $p-n$ -переходов с малыми темновыми токами (рис. 12, гистограмма 1) по сравнению с ампульной диффузией (рис. 12, гистограмма 2) и, что самое главное, значительно увеличить воспроизводимость результатов от процесса к процессу. Также он избавляет изготовителя от таких операций, как откачка, запайка и отпайка кварцевых ампул и взвешивание навесок, составляющих диффузионный источник.

### 3.5. Светодиоды

Разработанная технология была использована для создания сильно легированных подконтактных слоев светодиодных структур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  с целью снижения сопротивления контакта [22]. Структуры до диффузии имели напряжение отсечки  $1.7$  и  $2.0\text{ В}$  для светодиодов с  $\lambda = 0.80$  и  $0.66\text{ мкм}$  соответственно. Слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , в которые проводилась диффузия  $\text{Zn}$ , имели следующий состав:  $x = 0.14-0.15$ ,  $0.20-0.22$  и  $0.52-0.54$  для светодиодов с длиной волны излучения  $\lambda = 0.87$ ,  $0.80$  и  $0.66\text{ мкм}$  соответственно. Диффузия проводилась в верхний слой по методике, описанной в работе [19].

Для всех составов после диффузии получена концентрация дырок в приповерхностном слое от  $2 \cdot 10^{19}$  до  $10^{20}\text{ см}^{-3}$ , при этом глубина залегания  $p-n$ -перехода для составов с  $x = 0.05$  и  $x = 0.2$  почти на порядок ниже, чем для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с  $x = 0.5$ . Кроме того, структуры после диффузии имели однородную по содержанию  $\text{Al}$  приповерхностную область. Отклонения по составу не превышали  $15-20\%$  по площади пластины.

Сравнительные исследования светодиодных структур с длиной волны излучения  $\lambda = 0.8$  и  $0.66\text{ мкм}$  до и после диффузии показали эффективное снижение контактного сопротивления. В результате формирования легированного слоя были снижены пороговые напряжения от  $1.7$  до  $1.5\text{ В}$  для светодиодов с  $\lambda = 0.8\text{ мкм}$  и от  $2.0$  до  $1.8\text{ В}$  для светодиодов с  $\lambda = 0.66\text{ мкм}$  при прямом токе  $10\text{ мА}$ .

## 4. Заключение

Показано, что полимерные диффузанты имеют преимущества перед другими твердотельными пленочными источниками: более однородное распределение легирующей примеси по поверхности полупроводника, возможность точной и плавной регулировки концентрации легирующей примеси, начиная с  $10^{17}\text{ см}^{-3}$  для примесей

с мелкими уровнями и начиная с  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> — для примесей с глубокими уровнями, одновременное введение в диффузонт нескольких легирующих примесей и т.д. При этом удается избежать нелинейной зависимости концентрации легирующей примеси в приповерхностной области полупроводника от ее содержания в диффузante, избыточных механических напряжений в этой области, неполной активации введенной примеси. Кроме того, возможно формирование локальных легированных областей не только за счет диффузии через маску SiO<sub>2</sub>, но и путем создания рельефа методами фотолитографии с использованием в качестве основы фоточувствительных полимеров. Эти достоинства метода позволили получить целый ряд полупроводниковых приборов с уникальными характеристиками.

## Список литературы

- [1] А.И. Борисенко, В.В. Новиков, Н.Е. Прихидько, И.М. Митникова, Л.Ф. Чепик. *Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике* (Л., Наука, 1972).
- [2] Е.Г. Гук, А.В. Ельцов, Т.А. Юрре, В.Б. Шуман. *Фоторезисты-диффузанти в полупроводниковой технологии* (Л., Наука, 1984).
- [3] K.D. Veyer. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1556 (1976).
- [4] K.D. Veyer. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 630 (1977).
- [5] А.Б. Любашевская, Л.А. Катаева, Л.А. Бобров. *Вопросы радиоэлектроники*, сер. ОТ, № 9, 17 (1968).
- [6] Н.Е. Прихидько, А.И. Борисенко, Л.Ф. Чепик, В.В. Новиков, И.М. Митникова. *Вопросы радиоэлектроники*, сер. ТПО, № 1, 20 (1970).
- [7] D.B. Zee. *Sol. St. Electron.*, **10**, 623 (1967).
- [8] V. Ramamurthy. *ASTM. Special Technical Publication. Fourth Int. Symp. on Semicond. Processing* (San. Jose, CA, USA, 1987) p. 95.
- [9] S.T. Ten, D.G.S. Chuan. *Sol. Energy Mater.*, **19**, 237 (1989).
- [10] B. Unger, U. Schade, M. Hannert et al. *Proc. SPIE*, **1128**, 17 (1990).
- [11] N. Arnold, R. Schmitt, K. Heime. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **17**, 443 (1984).
- [12] H. Albrecht, Ch. Lauterbach. *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**, Part 2, L589 (1986).
- [13] D.L. Murrell. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 414 (1990).
- [14] А.В. Ельцов, Е.Г. Гук, Т.А. Юрре. *Письма ЖТФ*, № 1, 258 (1975).
- [15] Pat. USA (1993) N 5094976.
- [16] С.В. Беляков, Л.А. Бусыгина, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, В.А. Кукагов, А.В. Меркулов, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, Т.Ф. Юрре. *Письма ЖТФ*, № 18, 35 (1992).
- [17] В.Я. Бер, Л.А. Бусыгина, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, А.В. Меркулов, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, И.Ю. Якименко, Т.А. Юрре. *Proc. 17th Conf. on Defects in Semicond.* (Gmünden, Austria) [*Materials Science Forum*, **143–147**, 1415 (1994)].
- [18] А.В. Каманин, А.В. Меркулов, А.М. Ментайров, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, Л.А. Бусыгина, Т.А. Юрре. *Proc. of CAS'95 Int. Semicond. Conf.* (Sinaia, Romania, 1995) p. 293.
- [19] А.В. Каманин, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, Л.А. Бусыгина, Т.А. Юрре. *Proc. 8th Int. Conf. on InP and Related Compounds* (Schwäbisch Gmünd, Germany, 1996) p. 334.
- [20] B. Tuck, A. Hooper. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **8**, 1806 (1975).
- [21] M. Glade, J. Hergeth, D. Grützmacher, K. Masseli, P. Balk. *J. Cryst. Growth*, **108**, 449 (1991).
- [22] Б.И. Болтрак, Т.Д. Джафаров, Ю.П. Демаков, И.Е. Морончук. *ФТП*, **9**, 825 (1975).
- [23] А.В. Каманин, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт. *Sol. St. Electron.*, **39**, 1441 (1996).
- [24] D.R. Campbell, K.K. Shih. *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 330 (1971).
- [25] C.P. Lee, S. Margalit, A. Yariv. *Sol. St. Electron.*, **21**, 905 (1978).
- [26] Y.-R. Yuan, K. Eda, G.A. Vawter, J.L. Merz. *J. Appl. Phys.*, **54**, 6044 (1983).
- [27] В.М. Андреев, О.В. Сулима. *ЖТФ*, **54**, 1320 (1984).
- [28] S.E. Blum, M.B. Small, D. Gupta. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 108 (1983).
- [29] S.K. Ageno, R.J. Roedel, N. Mellen, J.S. Escher. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1193 (1985).
- [30] В.Я. Бер, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, А.В. Меркулов, А.М. Ментайров, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, И.Ю. Якименко. *Proc. 23rd Int. Symp. Compound Semiconductors* (St. Petersburg, Russia, 1996) [*Inst. Phys. Conf. Ser.*, **155**, 965 (1997)].
- [31] Р.М. Кундухов, С.Г. Метревели, Н.В. Сиукаев. *ФТП*, **1**, 924 (1967).
- [32] A. Hooper, B. Tuck, A.J. Baker. *Sol. St. Electron.*, **17**, 531 (1974).
- [33] G.J. van Gurp, T. van Dongen, G.M. Fontijn, J.M. Jacobs, D.L. Tjaden. *J. Appl. Phys.*, **65**, 553 (1989).
- [34] K. Kazmierski, A.M. Huber, G. Morillot, B. de Cremoux. *Jap. J. Appl. Phys.*, **23**, Part 1, 628 (1984).
- [35] Y. Matsumoto. *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 1699 (1983).
- [36] G.J. van Gurp, P.R. Boudewijn, M.N.C. Kempeners, D.L. Tjaden. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1846 (1987).
- [37] U. Schade, P. Enders. *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 752 (1992).
- [38] T.Y. Tan, S. Yu, U. Gösele. *Optical Quant. Electron.*, **23**, S863 (1991).
- [39] N.N. Faleev, A.T. Gorelenok, A.V. Kamанин, И.А. Мокина, А.В. Меркулов, Е.Л. Обухова, Н.М. Шмидт. *Proc. 7th Int. Conf. on InP and Related Compounds* (Sapporo, Japan, 1995) p. 105.
- [40] А.Т. Гореленок, Н.Н. Фалеев, А.В. Каманин, А.В. Меркулов, И.А. Мокина, Е.Л. Обухова, Н.М. Шмидт. *Proc. 8th Conf. on Semi-Insulat. III–V Mater.* (Warsaw, Poland) [*Semi-insulating III–V Materials*, ed. by M. Godlewski (Singapore, World Scientific Co. Pte. Ltd., 1994) p. 279].
- [41] В.Я. Бер, Е.Г. Гук, А.В. Каманин, Ю.А. Кудрявцев, И.А. Мокина, Н.М. Шмидт, В.Б. Шуман, Л.А. Бусыгина, Т.А. Юрре. *Vacuum Sci. Technol. B*, **16**, 426 (1998).
- [42] H. Shiraki. *Japan J. Appl. Phys.*, **14**, 747 (1975).
- [43] G.A. Rozgonui, P.M. Petroff, M.H. Read. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1725 (1975).
- [44] S.J. Silverman, J.B. Singleton. *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 591 (1958).
- [45] Р.В. Конакова, В.Б. Шуман. *Электрон. техн.*, сер. 2, № 5, 66 (1970).
- [46] Е.Г. Гук, В.Б. Шуман. *Вопросы радиоэлектроники*, сер. ТПО, № 3, 23 (1981).
- [47] Е.Г. Гук, В.Б. Шуман, Т.А. Юрре. *Тр. конф. "Технология мощных полупроводниковых приборов"* (Валгус, Таллин, 1987) с. 43.
- [48] W.M. Bullis. *Sol. St. Electron.*, **9**, 143 (1966).

- [49] R.O. Carlson, R.N. Hall, E.M. Pell. *J. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 81 (1959).
- [50] Е.Г. Гук, А.В. Ельцов, С.Ф. Луизова, В.Б. Шуман, Т.А. Юрре. *Письма ЖТФ*, **11**, 227 (1985).
- [51] М.М. Ахмедова, А.Ф. Кардо-Сысоев, И.Г. Чашников, В.Б. Шуман. *ФТП*, **9**, 817 (1975).
- [52] В.П. Решетин, В.Б. Шуман. *РЭ*, **25**, 436 (1980).
- [53] В.Б. Шуман. *РЭ*, **25**, 1560 (1980).
- [54] А.Ф. Кардо-Сысоев, В.П. Решетин, В.Б. Шуман. *РЭ*, **20**, 1484 (1975).
- [55] А.Ф. Кардо-Сысоев, В.П. Решетин, В.Б. Шуман. *РЭ*, **20**, 1768 (1975).
- [56] А.С. Зубрилов, В.Б. Шуман. *ЖТФ*, **57**, 1843 (1987).
- [57] А.С. Зубрилов, О.А. Котин, В.Б. Шуман. *ФТП*, **23**, 607 (1989).
- [58] Е.Г. Гук, В.Б. Шуман, М.З. Шварц. *Письма ЖТФ*, **21**, 40 (1995).
- [59] R.D. Nasby, C.M. Garner, F.W. Sexton, J.L. Rodriguez, V.H. Rose, H.T. Weaver. *Solar Cells*, **6**, 49 (1982).
- [60] A.R. Kirkpatrick, J.A. Minnucchi, A.C. Greenwald. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-24**, 429 (1977).
- [61] И.Ю. Волчек, Е.Г. Гук, В.Б. Шуман, Д.В. Тархин. *Гелиотехника*, № 4, 26 (1991).
- [62] V. Lax, S.F. Neustadter. *J. Appl. Phys.*, **25**, 1148 (1954).
- [63] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987).
- [64] М.М. Колгун. *Оптика и метрология солнечных элементов* (М., Наука, 1985).
- [65] Е.Г. Гук, Н.С. Зимогорова, М.З. Шварц, В.Б. Шуман. *ЖТФ*, **67**, 129 (1997).
- [66] Е.Г. Гук, Т.А. Налет, М.З. Шварц, В.Б. Шуман. *ФТП*, **31**, 855 (1997).
- [67] В.М. Андреев, А.Т. Гореленок, М.З. Жингарев, Л.Е. Клячкин, В.В. Мамутин, Н.М. Сараджишвили, В.И. Скопина, О.В. Сулима, Н.М. Шмидт. *ФТП*, **19**, 668 (1985).
- [68] A.J. Moseley, M.Q. Kearley, R.C. Morris, J. Urquhart, M.J. Goodwin, G. Harris. *Electron. Lett.*, **27**, 1566 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

## Diffusion of impurities from polymer diffusants and its application in the technology of semiconductor devices

E.G. Guk, A.V. Kamanin, N.M. Shmidt, V.B. Shuman, T.A. Yurre

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Peculiarities of a non-traditional based on technique diffusion of different impurities from polymer diffusants in to silicon and III–V compounds have been considered. The results are presented of the technique application in technology of creating semiconductor devices based both on silicon and heterostructures of AlGaAs/GaAs and InGaAs(P)/InP.

Fax: (812) 2471017

E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru