

УДК 621.315.592

## Диффузия бора и фосфора в кремнии при высокотемпературной ионной имплантации

© Г.В. Гадияк

Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 3 апреля 1995 г. Принята к печати 2 сентября 1996 г.)

Предложена теоретическая модель для описания ускоренной диффузии примесей бора и фосфора в кремнии при высокотемпературной имплантации. Модель учитывает генерацию примеси, точечных дефектов, их диффузию, образование и распад пар дефект-примесь. Учтено образование дислокаций и рост (уменьшение) размеров их петель в ходе бомбардировки. Дислокации являются стоками для дефектов и примеси. Расчетные профили сравниваются с известными данными. Показана важная роль дислокаций, как центров захвата. Вблизи поверхности обнаружено осциллирующее поведение профиля примеси, что связано с одновременными имплантацией и разгонкой примеси.

Разработка высокотемпературной имплантации вызвана желанием подавить накопление дефектов и снизить температуру и длительность последующих обработок. В условиях "горячего облучения" формирование дефектов определяется соотношением скоростей их введения и отжига, а также возникновением структурных нарушений в виде дислокаций. Внедрение примеси в этих условиях сопровождается радиационно-ускоренной диффузией и ее осаждением на дислокациях.

Первые эксперименты по горячему облучению были выполнены [1,2] при температуре мишени  $T = 600-700^\circ\text{C}$ . В работах [3,4] представлены результаты для широкого диапазона температур  $600-1100^\circ\text{C}$ . На сегодня отсутствуют строгие теоретические расчеты профилей примеси, воспроизводящие условия горячего облучения. Отметим только эмпирическую модель, предложенную в [5], где феноменологически задается коэффициент диффузии функцией координаты.

В настоящей работе представлена теоретическая модель, учитывающая многокомпонентный характер диффузии примеси в кремнии, химические реакции между компонентами, возможность захвата примеси и точечных дефектов на дислокации, рост плотности последних и размеров дислокационных петель с дозой облучения. Выполнено сравнение с экспериментальными данными и другими моделями.

### Модель

Предлагаемая модель является развитием модели [6,7], где решалась задача о радиационно-ускоренной диффузии бора при высокотемпературной обработке протонами кремниевой мишени [8,9].

Согласно современным представлениям (см., например, [10,11]), диффузия примесей бора или фосфора осуществляется с помощью диффузии пар дефект-примесь и химических реакций распада и образования между компонентами — точечный дефект  $d$ , примесный атом  $M_i$  в узле кремниевой решетки и пара  $P_i$  (дефект-примесь)

по схеме



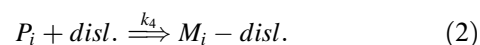
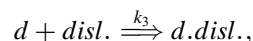
где  $i = 1, 2$ ;  $M_1$  — примесный атом бора,  $P_1$  — пара-дефект-бор;  $M_2$  — примесный атом фосфора,  $P_2$  — пара-дефект-фосфор. Реакция (1) описывает образование и распад пар. Константы для прямой и обратной реакций (1) оценивались по формулам

$$k_1(T) = 4\pi D_d(T) r_0 \xi_1$$

и

$$k_2(T) = (\tau_1)^{-1} \exp(-e_3/k_B T);$$

где  $r_0$  — радиус взаимодействия между примесным атомом и дефектом,  $D_d$  — коэффициент диффузии дефектов,  $e_3$  — энергия связи пары,  $\tau_1$  — частотный фактор (число попыток разрыва связи в единицу времени). Кроме того, мы приняли во внимание возможность захвата примеси и точечного дефекта на дислокации



Константы реакций (2) определились соотношениями

$$k_3(T, x) = 2\pi D_d R_{\text{dis}}(x) \xi_2 / r_0,$$

$$k_4(T, x) = 2\pi D_p R_{\text{dis}}(x) \xi_3 / r_0,$$

где  $R_{\text{dis}}(x)$  — радиус дислокационных петель,  $D_p$  — коэффициент диффузии пар с атомами бора  $P_1$  или фосфора  $P_2$  соответственно,  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  — коэффициенты прилипания. При высокотемпературной бомбардировке ионами возникает высокое пересыщение точечных дефектов над их равновесным значением при данной температуре. (Это различие в концентрациях между равновесным и неравновесным значениями может достигать 2 или 4 порядков для бора и фосфора соответственно). Их уменьшение происходит по нескольким каналам — рекомбинация междоузлий с вакансиями, захват на дислокации,

Примесь	$r_d$ , см	$\sigma_{rd}$ , см	$r_p$ , см	$\sigma_{rp}$ , см	$E_i$ , КэВ	$E_f$ , эВ	$\sigma_{dis}$ , см
Бор	$1.0666 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$1.470 \cdot 10^{-5}$	$5.070 \cdot 10^{-3}$	13.6	20.0	$2 \cdot 10^{-5}$
Фосфор	$0.89 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-5}$	$1.245 \cdot 10^{-5}$	$4.62 \cdot 10^{-6}$	48.8	20.0	$10^{-5}$

создание новых дислокаций. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные [3,4]. В результате ионной бомбардировки примесные атомы размещаются или в узлах кремниевой решетки (они не диффундируют из-за высокого энергетического барьера), или образуют пары (которые диффундируют). В самом общем случае необходимо было бы учесть также все зарядовые состояния в системе, что приводит к существенному увеличению размерности задачи, но не приводит к новым качественным результатам. Поэтому мы можем записать следующую систему уравнений для концентраций примеси в узлах решетки  $C_s$  и в парах  $C_p$ .

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_d \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) + g_d - (C_d - C^0)/\tau_d - k_1 C_d C_s + k_2 C_p - k_3 C_d C_{dis}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_p \frac{\partial C_p}{\partial x} \right) + \xi g_p + k_1 C_d C_s - k_2 C_p - k_4 C_p C_{dis}, \quad (4)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = (1 - \xi)g_p - k_1 C_d C_s + k_2 C_p, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_{dis}}{\partial t} = -\beta_1 (-\beta_1 C_{dis} - g_{1dis}(x)), \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{com}}{\partial t} = k_4 C_p C_{dis}, \quad (7)$$

$$\frac{dR_{dis}}{dt} = D_d \alpha_1(T)(C_d - C^0) - \gamma_1(T) D_{Si} C_{Si}, \quad (8)$$

где  $C_d$ ,  $C^0$ ,  $C_p$ ,  $C_s$ ,  $C_{com}$ ,  $C_{dis}$ ,  $C_{Si}$  — концентрация точечных дефектов, ее равновесное значение при температуре мишени, концентрация пар (подвижной компоненты), концентрация неподвижных узловых атомов примеси, концентрация захваченных на дислокации примесных атомов, плотность дислокаций, концентрация атомов кремния в идеальной решетке,  $D_{Si}$  — коэффициент самодиффузии атомов кремния,  $g_d(x)$ ,  $g_p(x)$  и  $g_{dis}(x)$  — скорости генерации дефектов, примеси и дислокаций

$$g_d(x) = (2/\pi)^{1/2} I_0 E_i / (E_f \sigma_{rd}) \exp \left[ -((x - r_d)/\sigma_{rd})^2 \right],$$

$$g_p(x) = (2/\pi)^{1/2} I_0 / \sigma_{rp} \exp \left[ -((x - r_p)/\sigma_{rp})^2 \right],$$

$$g_{dis}(x) = (2/\pi)^{1/2} I_0 / \sigma_{dis} \exp \left[ -((x - r_d)/\sigma_{dis})^2 \right],$$

где  $I_0$  — ток пучка,  $r_d$  — положение максимума упругих потерь,  $\sigma_{rd}$  — ширина пика упругих потерь,  $\sigma_{dis}$  — ширина пика в скорости генерации плотности дислокаций,

$E_i$  — полные неупругие потери энергии,  $E_f$  — пороговая энергия образования пары Френкеля в кремнии,  $r_p$  — положение максимума скорости генерации примесных атомов,  $\sigma_{rp}$  — дисперсия в скорости генерации примесных атомов.

Краевые условия для приведенной системы уравнений имеют вид

$$C_d(x=0, t) = 0, \quad C_d(x=L, t) = C^0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} C_p(x=0, t) = 0,$$

$$C_d(x=L, t) = 0.$$

Начальные условия для системы уравнений

$$C_d(x, t=0) = C^0, \quad C_p(x, t=0) = 0, \quad C_{com}(x, t=0) = 0,$$

$$R_{dis}(x, t=0) = R_0, \quad C_{dis}(x, t=0) = C_{dis}^0.$$

## Метод расчета и оценки параметров

Для численного решения системы уравнений (3)–(8) использовалась неявная схема. Производные по времени аппроксимировались с 1-м порядком точности. Шаг по времени выбирался растущим по времени с инкрементом роста  $\delta t^n / \delta t^{n-1} = 1.1$ . Для аппроксимации пространственных производных использовалась консервативная схема на неравномерной сетке 2-го порядка точности. Нелинейная система уравнений решалась последовательно с использованием решения с предыдущей итерации методом прогонки. Точность расчетов была не хуже чем 0.1 %.

Для оценки параметров  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\tau_d$ ,  $D_d$ ,  $D_p$ ,  $C^0$ ,  $g_d$ ,  $g_p$ ,  $g_{dis}$ ,  $\beta_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $\gamma_1$  были использованы следующие соображения. Для коэффициентов диффузии  $D_d$ ,  $D_p$  предполагался аррениусовский закон. Энергия активации для междоузлий принималась равной 1.7–1.9 эВ [12,13], а для вакансий — 1.2–1.5 эВ [11,14,15]. Поэтому для оценки  $D_d$ , как и в [6], было использовано значение 1.5 эВ. Предэкспонента  $D_{d0}$  вычислялась из условия, что вблизи точки плавления  $D_d$  близко к  $4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [16]. Поскольку коэффициент диффузии пар  $D_p$  не является коэффициентом диффузии примеси и его невозможно оценить экспериментально, использовалось предположение, что коэффициент диффузии пар должен быть по порядку величины близок к коэффициенту диффузии дефектов  $D_p \sim D_d$ . Для расчета коэффициента распада пар  $k_2$  использовались значения  $\tau_1^{-1} \simeq 10^{-2} f_0$  (где  $f_0 \simeq 10^{13}$  с<sup>-1</sup> — характерная частота атомных колебаний). Для энергии связи пар использовались значения

1.1 эВ для бора и 1.4 эВ для фосфора [15,17]. Для времени жизни дефектов  $\tau_d$  и скорости дислокаций  $\beta_1$  использовались экспериментальные значения [18]  $\tau_d \approx 10^{-7}$  с,  $\beta_1 \approx 10^{-1}$  с $^{-1}$ , радиус взаимодействия полагался равным  $r_0 \approx 1.2 \cdot 10^{-7}$  см. Равновесное значение концентрации точечных дефектов рассчитывалось по формуле  $C_0 \approx 5 \cdot 10^{25} \cdot e^{-E_f/kT}$ , где  $E_f = 3.6$  эВ — энергия образования точечных дефектов [15,17]. Параметры для функций  $g_d, g_p, g_{dis}$  представлены в таблице. Для их расчета использовались таблицы, приведенные в [19].

### Результаты расчетов и дискуссия

Расчеты были выполнены для имплантации бора с энергией 45 КэВ и фосфора с энергией 100 КэВ, плотностью тока в пучке  $I_0 = 10^{-6}$  А/см $^2$  в нагретую до температуры  $T = 900$  °С кремниевую мишень.

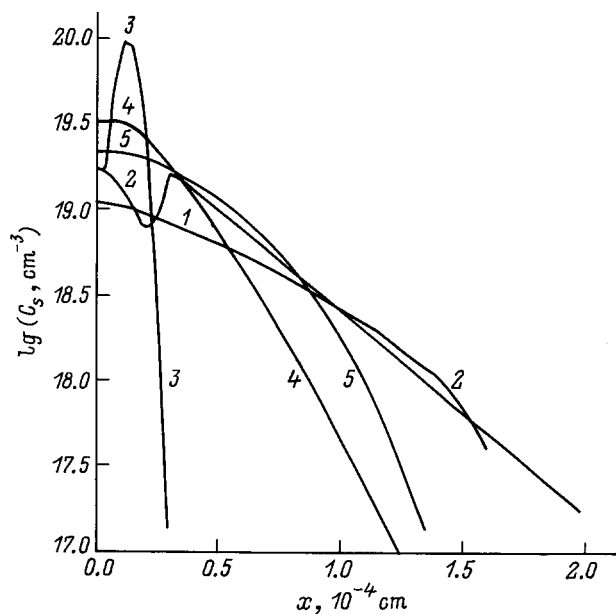
На рис. 1 представлено сравнение нескольких моделей, используемых в литературе для прогнозирования профиля примеси при имплантации в нагретую мишень.

Модель 1 описывается одним уравнением диффузии (4), в котором константы  $k_1, k_2, k_4$  полагаются равными нулю. Значение коэффициента диффузии взято из экспериментальных данных [3].

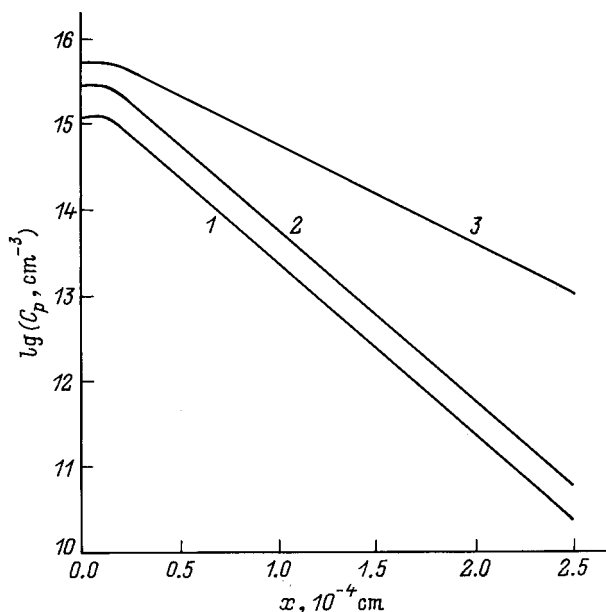
Модель 2 описана в [5]. В ее основе лежит феноменологическое задание коэффициента диффузии экспоненциальной функцией глубины

$$D_i(x) = D_{i0} \exp(-x/L_{id}), \quad (9)$$

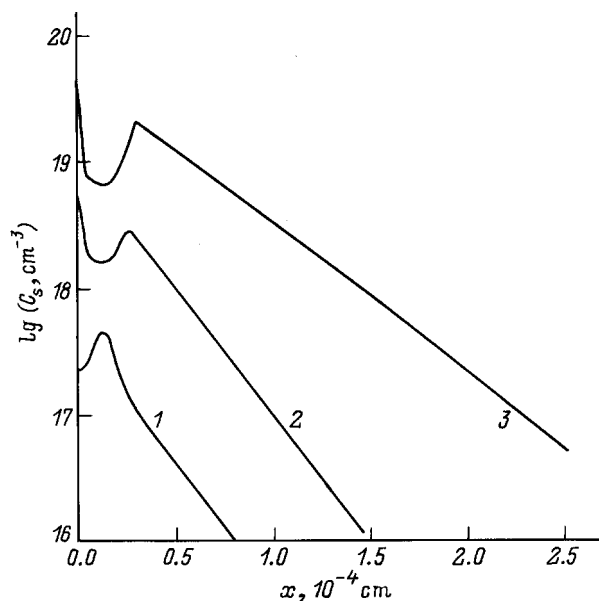
где индекс  $i$  обозначает примесь бора ( $i = 1$ ) и фосфора ( $i = 2$ ). Параметры  $D_{i0}, L_{id}$  были взяты из работы [5].



**Рис. 1.** Профиль концентрации примеси фосфора для различных моделей. Доза  $10^{15}$  см $^{-2}$ . 1 — экспериментальные данные; 2 — модель 3; 3 — модель 1,  $D = 2 \cdot 10^{-15}$  см $^2$ /с; 4 — модель 1,  $D = 8 \cdot 10^{-12}$  см $^2$ /с; 5 — модель 2.



**Рис. 2.** Концентрация пар фосфора для разных доз облучения, см $^{-2}$ : 1 —  $10^{13}$ , 2 —  $10^{14}$ , 3 —  $10^{15}$ .



**Рис. 3.** Концентрация узельной примеси фосфора для разных доз облучения, см $^{-2}$ : 1 —  $10^{13}$ , 2 —  $10^{14}$ , 3 —  $10^{15}$ .

Модель 3 — это описанная выше модель в полной постановке (3)–(8). Здесь же представлены сглаженные экспериментальные данные [3]. Как видно из рисунка, использование одного уравнения диффузии не позволяет описать поведение примеси в широком диапазоне расстояний. Важную роль играет радиационно-ускоренная диффузия (ср. кривую 4 для  $d = 8 \cdot 10^{-12}$  см $^2$ /с и кривую 3 для  $D = 2 \cdot 10^{-15}$  см $^2$ /с на рис. 1 [20]). Использование коэффициента  $D_i(x)$  в виде (9) несколько улучшает согласие с экспериментом, но не воспроизводит экспе-

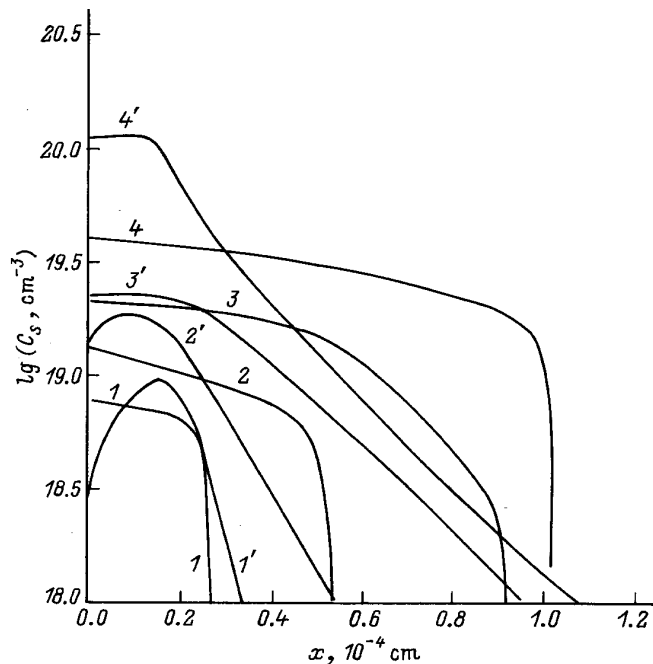
риментальные данные глубоко в подложке. Только предложенная модель (1)–(8) позволяет удовлетворительно описать профиль распределения примеси не только в окрестности пика, но и глубоко в подложке.

Заметим, что удельный вес фосфора, захваченного на дислокационные стоки, незначителен (менее 1%) и поэтому дислокации слабо влияют на формирование профиля концентрации примеси. В случае бора учет его захвата на дислокации определяет величину концентрации примеси на больших расстояниях от положения максимума профиля распределения примеси. При высокой плотности дислокаций диффузионный поток примеси существенно уменьшается, так как часть атомов бора захватывается этими дислокациями.

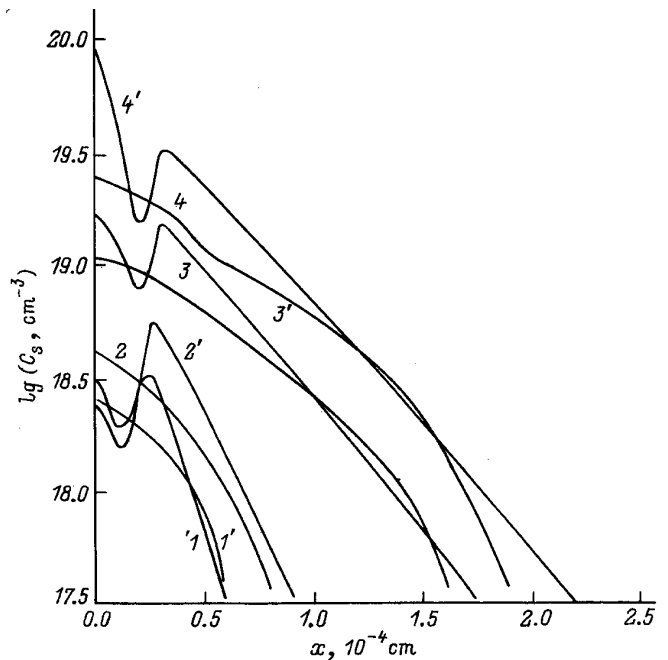
На рис. 2–6 представлены результаты численных расчетов по описанной выше модели для бора и фосфора.

После короткого времени  $t = 10^{-3}$  с (что много больше времени жизни точечных дефектов  $\tau_d$ ) в системе устанавливается стационарное распределение профиля точечных дефектов. Оно определяется временем жизни  $\tau_d$  и скоростью генерации дефектов  $g_d(x)$ . Наличие диффузии приводит к уширению профиля на величину  $l_d = (D_d \tau_d)^{1/2}$ . Это стационарное распределение профиля дефектов начинает изменяться, когда в системе накопления достаточно высокая плотность дислокаций. Тогда время жизни дефектов определяется не временем рекомбинации вакансии с междоузлем, а временем пробега дефекта до ближайшей дислокации

$$\tau_{d2}^{-1} = k_3 C_{dis} = 2\pi D_d R_{dis}(x) \xi_2 \cdot C_{dis} / r_0.$$



**Рис. 4.** Профиль концентрации примеси бора для различных доз облучения,  $\text{см}^{-2}$ : 1, 1' —  $2 \cdot 10^{14}$ ; 2, 2' —  $5 \cdot 10^{14}$ ; 3, 3' —  $10^{15}$ ; 4, 4' —  $3 \cdot 10^{15}$ ; 1–4 — экспериментальные данные; 1'–4' — результаты расчетов.



**Рис. 5.** Профиль концентрации примеси фосфора для различных доз облучения,  $\text{см}^{-2}$ : 1, 1' —  $10^{14}$ ; 2, 2' —  $3 \cdot 10^{14}$ ; 3, 3' —  $10^{15}$ ; 4, 4' —  $10^{16}$ ; 1–4 — экспериментальные данные; 1'–4' — результаты расчетов.

Этот момент времени наступает, когда плотность дислокаций становится порядка  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  и выше, а радиус дислокационных петель —  $10^{-5} \text{ см}$  и выше.

На рис. 2, 3 представлены профили пар (дефект–примесь) и удельных примесных атомов фосфора соответственно для разных значений доз облучения. При малых временах облучения профиль распределения примеси воспроизводит профиль распределения скорости вводимых в объем атомов  $g_p(x)$  с максимумом в точке  $r_p$ , амплитуда которого растет по величине с дозой. Затем положение пика в профиле пар смещается в направлении поверхности и ширится благодаря диффузии. Диффузия пар происходит в обе стороны от точки  $r_p$ , затем пары распадаются и вблизи поверхности растет концентрация удельных атомов. Затем, благодаря реакции (1), начинает расти концентрация пар, что приводит к перемещению пика к поверхности.

Поверхность является стоком для мигрирующих атомов и поэтому профиль распределения пар имеет максимум на поверхности для больших доз.

В случае удельной примеси (рис. 3) кроме пика в окрестности  $r_p$  со временем возникает новый пик примеси вблизи поверхности. Сам пик с течением времени сдвигается в глубь мишени на глубину порядка  $(D_p \cdot k_2^{-1})^{1/2}$ , где происходит распад пар. В результате чего возможно осциллирующее поведение профиля с координатой, аналогичное тому, как это имело место в [4].

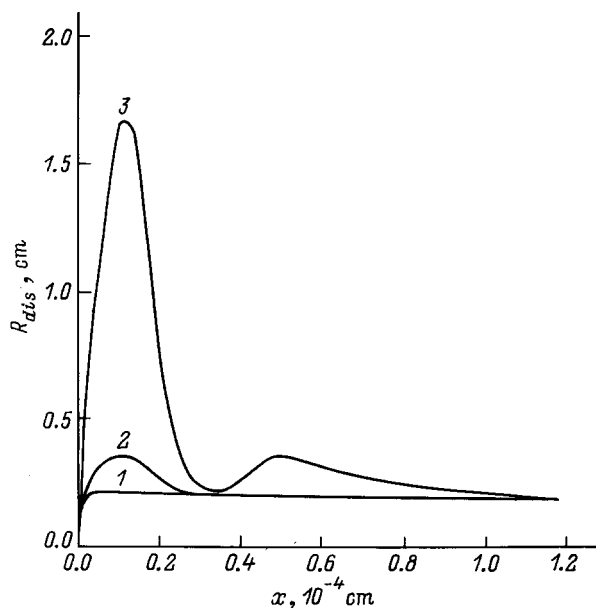


Рис. 6. Радиус дислокационных петель при облучении кремния бором для различных доз,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $10^{13}$ , 2 —  $10^{14}$ , 3 —  $10^{15}$ .

На рис. 6 представлена зависимость радиуса дислокационных петель от координаты для разных доз облучения бором. Как видно для малых доз (меньше  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), мы имеем равномерное распределение радиусов с координатой, отвечающее начальному значению (порядка  $30 \text{ \AA}$ ). С дальнейшим ростом дозы начинает расти пик с максимумом в точке  $r_d$ , а для доз порядка  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  возникает второй пик в окрестности  $l_d + r_d$ . Его возникновение связано с деформацией профиля точечных дефектов. В окрестности первого пика возникает мощный поглотитель точечных дефектов, и отличным от нуля является пересыщение дефектами на "хвосте" функции генерации точечных дефектов  $g_d(x)$ .

Отметим, что для получения хорошего согласия с экспериментами [3,4] мы использовали коэффициент прилипания примеси на дислокации порядка 1 в случае бора и порядка  $10^{-5}$  для фосфора. Следовательно, бор легче захватывается структурными нарушениями, чем фосфор. Коэффициент диффузии пар для фосфора был на порядок ниже, чем для бора. Отсутствие осцилляций на экспериментальном профиле примеси [5] объясняется тем, что их амплитуда, по-видимому, оказалась невелика и авторы теоретической работы [5] привели только сглаженные кривые. Используя параметры задачи  $g_{dis}$ ,  $\alpha_1$  и  $k_4$ , можно уменьшить амплитуду осцилляций, но для этого необходимо иметь необработанные исходные экспериментальные профили.

В заключение автор хотел бы выразить благодарность Г.А. Качурину, И.Е. Тыщенко за неоднократные полезные обсуждения задачи и ее результатов, А.В. Бибику и И.И. Гадияк за помощь при оформлении рукописи.

## Список литературы

- [1] B.L. Crowder, J.M. Fairfield. J. Electrochem. Soc., **117**, 363 (1970).
- [2] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davis. *Ion Implantation in Semiconductors* (N. Y.–London, Academic Press, 1970).
- [3] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, A.P. Mazhirin. Nucl. Instrum. Meth. B, **43**, 535 (1989).
- [4] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, L.I. Fedina. Nuc. I. Instrum. Meth. B, **68**, 323 (1992).
- [5] Л.Н. Александров, Т.В. Бондарева, Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко. ФТП, **25**, 227 (1991).
- [6] Г.А. Качурин, Г.В. Гадияк, В.И. Шатров, И.Е. Тыщенко. ФТП, **26**, 1111 (1992).
- [7] G.V. Gadiyak, D.E. Blaginin. COMPEL, **12**, 407 (1993).
- [8] P. Baruch. Inst. Phys. Conf. Ser., **31**, 126 (1977).
- [9] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов. ЖТФ, **54**, 1157 (1984).
- [10] Hiroyuki Kinoshita, Dim-Lee Kwong. IEDM Tech. Dig., 165, (1992).
- [11] D. Mathiot, J.C. Pfister. J. Appl. Phys., **55**, 3518 (1984).
- [12] W. Wijarakula. J. Appl. Phys., **67**, 7624 (1990).
- [13] H.U. Jager, T. Feudel, S. Ulbricht. Phys. St. Sol. (a), **116**, 571 (1989).
- [14] B.J. Masters, E.F. Gorvey. J. Appl. Phys., **49**, 2717 (1978).
- [15] R.B. Fair. Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **35**, *Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing*, ed. by D.K. Biegelsen, G.A. Rozgonyi, C.V. Shank (N.Y., 1985).
- [16] V.V. Voronkov. J. Cryst. Growth, **59**, 7624 (1982).
- [17] C.S. Nichols, C.C. Van de Walle, G. Pantelides. Phys. Rev. B, **40**, 5484 (1989).
- [18] И.Е. Тыщенко. Автореф. канд. дис. (Ин-т физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 1992).
- [19] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах* (М., Энергоатомиздат, 1985).
- [20] A.L. Alexandrov, M.S. Obrecht, G.V. Gadiyak. Sol. St. Electron **35**, 1549 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

## Boron and phosphorus diffusion in silicon under high temperature ion implantation

G.V. Gadiyak

Institute of Computational Technologies,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** A theoretical model for description of high-temperature boron and phosphorus ions implantation in silicon at temperature 600–1100 °C is suggested. The model takes into account doping and defect generation, their diffusion, formation and decay of pairs (defect-doping atom) as well as growth of structural damage (the dislocation density and the radius of dislocation loops). Numerical simulation profiles for boron and phosphorus in silicon are compared with experimental data. Important role of dislocations as sinks for doping was shown. An oscillation behavior of doping profiles at the surface was discovered.

E-mail: Grisha@ictnw.scnet.nsk.su