

Модель высоко- и низкотемпературной диффузии фосфора в кремнии по дуальному парному механизму

© О.В. Александров[¶]

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 марта 2001 г. Принята к печати 23 апреля 2001 г.)

На основе дуального парного механизма разработана модель диффузии фосфора в кремнии, в которой вклад пар примесь–вакансия PV и примесь–(собственный межузельный атом (СМА)) PI учитывается непосредственно через коэффициент диффузии фосфора. Нарушение термодинамического равновесия по собственным точечным дефектам происходит вследствие диффузии нейтральных пар PI . На высокотемпературной стадии диффузии, диффузия фосфора описывается одним уравнением с коэффициентом диффузии, зависящем как от локальной, так и от поверхностной концентрации фосфора, а на последующей — более низкотемпературной стадии диффузии — двумя уравнениями диффузии для суммарных концентраций фосфор- и СМА-содержащих компонентов. Аномально высокая скорость низкотемпературной диффузии обеспечивается избыточными СМА, запасенными в легированном слое во время предшествующей высокотемпературной диффузии. Модель позволяет количественно описать особенности диффузии фосфора в широком диапазоне поверхностных концентраций как при высоких (900–1100°С), так и при низких (500–700°С) температурах.

1. Введение

Диффузия фосфора в кремнии при высоких поверхностных концентрациях, превышающих собственную концентрацию носителей, обладает рядом особенностей [1,2], для описания которых был предложен ряд моделей, основанных на различных механизмах диффузии (см. обзоры [3,4]). В ранних моделях [5–9] полагалось, что диффузия фосфора происходит исключительно посредством пар фосфор–вакансия (PV) в различных зарядовых состояниях. В работах [3,10,11] была предложена модель диффузии фосфора двумя потоками: медленным — по вакансиям (по механизму E -центров) и быстрым — по междоузлиям. Согласно представлениям, основанным на более поздних исследованиях (см. обзор [12]), диффузия примесей замещения в кремнии осуществляется с участием собственных точечных дефектов (СТД) обоих типов, не только вакансий, но и собственных межузельных атомов (СМА), образующих с атомами примеси подвижные примесно-вакансионные (PV) и примесно-межузельные (PI) пары. На основе этого дуального парного механизма был предложен ряд моделей диффузии фосфора в кремнии [13–23]. В квазиравновесных моделях [13–17], помимо предположения о локальном равновесии между диффундирующими компонентами, использовались дополнительные упрощающие предположения. В моделях [13,14] концентрация пар PI предполагалась много меньше концентрации СМА, а в моделях [15–17] использовалось условие квазистационарности для концентрации СТД и пар, что ограничивает применимость этих моделей. В неравновесных парных моделях [18–23] учитывались скорости прямых и обратных реакций перезарядки СТД, образования и распада пар ионизованных атомов фосфора с СТД в различных зарядовых состояниях, рекомбина-

ции вакансий и СМА непосредственно друг с другом или на разоименных парах. Задача определения профиля распределения фосфора сводится к совместному решению нескольких диффузионно-кинетических уравнений с большим количеством параметров, число которых, несмотря на различные предпринимаемые способы их уменьшения, остается весьма большим (до 134 [23]). При этом одноименные параметры в разных моделях отличаются друг от друга, а зачастую и от известных экспериментальных данных (например, коэффициенты диффузии и энергии связи PV -пар). Результаты расчетов в [13–23], как правило, ограничиваются получением характерных особенностей на профилях фосфора при каких-то одних фиксированных условиях проведения диффузии, что не позволяет судить об адекватности моделей в широком диапазоне изменения условий диффузии.

Одной из особенностей диффузии фосфора оказывается появление при низких концентрациях дополнительного перегиба и хвоста в профиле P после термообработки диффузионного слоя при пониженных температурах в диапазоне 500–700°С [24–26]. В биполярных транзисторах это приводит к уменьшению напряжения смыкания вследствие уменьшения толщины базы [27]. Величина смещения p – n -перехода во время такой низкотемпературной стадии диффузии (НТД) много больше ожидаемой из экстраполяции высокотемпературных значений коэффициента диффузии фосфора и зависит не только от температуры НТД, но и от температуры, предшествующей высокотемпературной стадии диффузии (ВТД) [26]. С увеличением времени НТД наблюдается отклонение кинетики смещения p – n -перехода от корневой зависимости, обусловленное уменьшением скорости диффузии [26]. В сильно легированной области концентрационного распределения наблюдается уменьшение концентрации носителей заряда, связанной с рас-

[¶] E-mail: aleks_ov@mailbox.alkor.ru

падом твердого раствора фосфора в кремнии [24,26,28]. Шветтман и Кендал [24,25] в качестве причины перегиба и хвоста в профиле распределения Р предполагали быструю диффузию E -центров. Пантелеев [10] связывал образование хвоста с двухпоточной диффузией фосфора: медленной — посредством E -центров и быстрой — по междоузлиям, а концентрацию, при которой происходит перегиб, — с узельной растворимостью фосфора. Авторы работы [29] объясняли появление хвоста ускоренной диффузией фосфора по вакансиям, мигрирующим из объема кристалла к выделениям SiP, растущим при НТД. Однако данные, показывающие, что концентрации перегиба при НТД и при ВТД имеют одинаковую температурную зависимость [25], по-видимому, свидетельствуют об их одинаковой природе. Попытка экстраполировать результаты модели Фэйра–Тсая [5,6] в область низких температур, предпринятая в [30], дает значительное расхождение с экспериментом, увеличивающееся по мере уменьшения температуры НТД. Авторы других количественных моделей диффузии фосфора в кремнии [13–23] ограничивались рассмотрением одной высокотемпературной стадии.

Цель настоящей работы — разработка на основе дуального парного механизма достаточно простой количественной модели диффузии фосфора, описывающей особенности диффузии как при высоких, так и при низких температурах. В отличие от других парных моделей вклад в диффузию пар PV и PI в различных зарядовых состояниях учитывается непосредственно через коэффициент диффузии фосфора, а причиной нарушения термодинамического равновесия по СТД полагается диффузия одних нейтральных пар PI.

2. Положения и уравнения модели

Полагаем, что фосфор в кремнии диффундирует по дуальному парному механизму посредством вакансий V^r и СМА I^s в возможных зарядовых состояниях r , $s = 0, -1$ и -2 , образующих с ионизованными атомами фосфора подвижные примесно-вакансионные (P^+V^r) и примесно-межузельные (P^+I^s) пары в зарядовых состояниях $r+1$ и $s+1$ соответственно. При наличии градиента концентрации фосфора в диффузионном слое появляются градиенты концентраций примесно-дефектных пар и, соответственно, возможность их самостоятельной диффузии. Нетрудно показать, что при выполнении условия локального равновесия между заряженными и нейтральными парами и условия локальной электронейтральности диффузионные потоки отрицательно заряженных пар полностью компенсируются соответствующими дрейфовыми потоками, т.е. отрицательно заряженные пары удерживаются внутри легированного слоя внутренним электрическим полем. Положительно заряженные пары имеют меньшую энергию связи, чем отрицательно заряженные и нейтральные, и поэтому относительно быстро распадаются. В отличие от примесно-вакансионных

пар, миграция которых в структуре алмаза сопряжена с частичной диссоциацией, примесно-межузельные пары могут мигрировать без диссоциации [1,3]. Отсюда следует, что из всех примесно-дефектных пар к диффузии в глубь кремния способны только нейтральные пары PI^0 (P^+I^-). Их последующий распад приводит к отклонению концентраций СТД от термодинамически равновесных.

Изменение концентраций СТД приводит к изменению коэффициента диффузии фосфора D_P , который при дуальном парном механизме является суммой коэффициентов диффузии фосфора посредством пар PV и PI:

$$D_P = D_{PV} + D_{PI}.$$

При отклонении концентраций СТД от термодинамически равновесных выражение для коэффициента диффузии фосфора с учетом внутреннего электрического поля принимает вид

$$D_P = (D_{PV}^* a_V + D_{PI}^* a_I) h, \quad (1)$$

где D_{PV}^* и D_{PI}^* — коэффициенты диффузии фосфора посредством пар PV и PI соответственно, при равновесных условиях по СТД, a_V и a_I — относительные пересыщения (или недонасыщения) по вакансиям и СМА соответственно

$$a_V = [V]/[V_{eq}], \quad a_I = [I]/[I_{eq}],$$

где $[V_{eq}]$ и $[I_{eq}]$ — термодинамически равновесные концентрации вакансий и СМА, h — фактор ускорения диффузии ионизованного фосфора внутренним электрическим полем. В приближении локальной электронейтральности (см., например, [31])

$$h = 1 + \frac{[P^+]}{\sqrt{[P^+]^2 + 4n_i^2}} = \frac{2n}{2n - [P^+]},$$

где $[P^+]$ — концентрация ионизованных атомов фосфора, n — концентрация электронов, n_i — собственная концентрация носителей. При выполнении условия локального равновесия между вакансиями и СМА имеем $[I][V] = [I_{eq}][V_{eq}]$, откуда $a_V = 1/a_I$.

Вклад в диффузию различных зарядовых состояний и пар можно учесть с помощью парциальных коэффициентов диффузии фосфора и относительных долей вакансионной и межузельной составляющих диффузии

$$D_{PV}^* = f_V^0 D^0 + f_V^- D^- + f_V^{2-} D^{2-}, \quad (2)$$

$$D_{PI}^* = f_I^0 D^0 + f_I^- D^- + f_I^{2-} D^{2-}, \quad (3)$$

где D^0 , D^- и D^{2-} — парциальные коэффициенты диффузии фосфора посредством СТД в соответствующих зарядовых состояниях, f_V^0 , f_V^- и f_V^{2-} — относительные доли составляющей диффузии посредством вакансий в соответствующих зарядовых состояниях (или посредством пар PV^+ , PV^0 и PV^-), f_I^0 , f_I^- и f_I^{2-} — относительные доли составляющей диффузии посредством

СМА в соответствующих зарядовых состояниях (или посредством пар PI^+ , PI^0 и PI^-), при этом

$$f_V^0 + f_I^0 = 1, \quad f_V^- + f_I^- = 1 \quad \text{и} \quad f_V^{2-} + f_I^{2-} = 1.$$

Концентрация электрически активного фосфора $[P^+]$ в высоко концентрационной области профиля определяется равновесным процессом кластерообразования и связана с полной концентрацией фосфора P соотношением [32]

$$[P] = [P^+] \left[1 + \sum_m \left(\frac{[P^+]}{N_m} \right)^{m-1} \right], \quad (4)$$

где m — число атомов в кластерах ($m \geq 2$), N_m — коэффициенты, связанные с константами равновесия реакций образования–распада кластеров. Согласно [32], атомы электрически неактивного фосфора, занимающие узлы кристаллической решетки [33], слабо связаны друг с другом, поэтому полагаем, что они также принимают участие в диффузии.

Для рассматриваемых компонентов диффузии – атомов электрически активного и неактивного фосфора, нейтральных пар PI , входящих в их состав отрицательно заряженных СМА и связанных с ними нейтральных СМА, — система диффузионно-кинетических уравнений имеет вид

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_P \frac{\partial [P]}{\partial x} \right) - k_{1F}[P^+][I^-] + k_{2F}F, \quad (5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + k_{1F}[P^+][I^-] - k_{2F}F, \quad (6)$$

$$\frac{\partial [I^-]}{\partial t} = -k_{1F}[P^+][I^-] + k_{2F}F + k_{1I}[I^0]n - k_{2I}[I^-], \quad (7)$$

$$\frac{\partial [I^0]}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 [I^0]}{\partial x^2} - k_{1I}[I^0]n + k_{2I}[I^-], \quad (8)$$

где t — время диффузии, F — концентрация нейтральных пар PI , D_F и D_I — коэффициенты диффузии нейтральных пар PI и нейтральных СМА соответственно, k_{1F} и k_{2F} — константы скоростей прямой и обратной реакций образования нейтральных пар PI соответственно, k_{1I} и k_{2I} — константы скоростей соответственно прямой и обратной реакций перезарядки СМА соответственно. Отметим, что в уравнении (7) для отрицательно заряженных СМА опущены диффузионный и дрейфовый члены, поскольку при выполнении условий локального равновесия и локальной электронейтральности они полностью компенсируют друг друга. Складывая левые и правые части уравнений (5) и (6), а также (6)–(8), получаем

$$\frac{\partial ([P] + F)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_P \frac{\partial [P]}{\partial x} \right) + D_F \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial (F + [I^-] + [I^0])}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + D_I \frac{\partial^2 [I^0]}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Время установления квазиравновесного распределения отрицательно заряженных дефектов I^- , определяемое быстрыми электронными процессами, много меньше времени диффузии нейтральных дефектов I^0 и пар PI , поэтому в (10) полагаем $\partial [I^-]/\partial t = 0$. При выполнении условий локального равновесия между компонентами диффузии имеем $[I^-] = k_I[I^0]n$, где k_I — константа равновесия реакции перезарядки СМА, и $F = k_F[P^+][I^-]$, где k_F — константа равновесия реакции образования–распада нейтральных пар PI . В этом случае уравнения (9) и (10) можно привести к типовому виду уравнений диффузии с непостоянными коэффициентами диффузии

$$\frac{\partial [P_F]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{PF} \frac{\partial [P_F]}{\partial x} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial F_I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{FI} \frac{\partial F_I}{\partial x} \right), \quad (12)$$

где $[P_F]$ — суммарная концентрация компонентов, содержащих атомы фосфора, $[P_F] = [P] + F$; D_{PF} — их коэффициент диффузии

$$D_{PF} = \frac{D_P[P] + D_FF}{[P_F]}, \quad (13)$$

F_I — суммарная концентрация нейтральных компонентов, содержащих СМА, $F_I = F + [I^0]$, D_{FI} — их коэффициент диффузии

$$D_{FI} = \frac{D_FF + D_I[I^0]}{F_I}. \quad (14)$$

Таким образом, задача нахождения концентрационного профиля фосфора в общем случае сводится к совместному решению двух уравнений диффузии (11), (12) с коэффициентами диффузии (13), (14), зависящими от концентраций компонентов $[P]$, F и $[I^0]$.

3. Высокотемпературная стадия диффузии

3.1. Анализ

При проведении диффузии в одну высокотемпературную стадию (ВТД) возможно упрощение задачи. При больших коэффициентах диффузии нейтральных пар PI и СМА ($D_F, D_I \gg D_P$) имеем $D_{FI} \gg D_{PF}$, и в соответствии с уравнением диффузии (12) распределение суммарной концентрации нейтральных компонентов, содержащих СМА, на протяжении всего профиля фосфора можно считать однородным

$$F_I(x) = F(x) + [I^0](x) \cong F_{IS}, \quad (15)$$

где F_{IS} — суммарная концентрация нейтральных СМА-содержащих компонентов при максимальной, или, в нашем случае, поверхностной концентрации фосфора. Полагаем, что на поверхности концентрация нейтральных СМА равна термодинамически равновесной

$[I_S^0] = [I_{\text{eq}}^0]$. Используя соотношения локального равновесия, из (15) получаем

$$F_{IS} = (1 + k_{IF}[P_S^+]n_S)[I_{\text{eq}}^0], \quad (16)$$

где $[P_S^+]$ и n_S — поверхностные концентрации ионизованного фосфора и электронов, $k_{IF} = k_I k_F$. Из (15), (16) находим распределения по глубине нейтральных СМА, а также пар PI:

$$[I^0](x) = \frac{1 + k_{IF}[P_S^+]n_S}{1 + k_{IF}[P^+]n} [I_{\text{eq}}^0], \quad (17)$$

$$F(x) = \frac{k_{IF}(1 + k_{IF}[P_S^+]n_S)[P^+]n}{1 + k_{IF}[P^+]n} [I_{\text{eq}}^0]. \quad (18)$$

Как видно из (17), (18), концентрации $[I^0](x)$ и $F(x)$ зависят от координаты только через локальные концентрации ионизованного фосфора и электронов, так же как и пересыщение по СМА, определяемое из (17):

$$a_I(x) = \frac{1 + k_{IF}[P_S^+]n_S}{1 + k_{IF}[P^+]n}. \quad (19)$$

В слабо легированной области концентрационного профиля (при $[P^+] \ll n_i$) из (19) получаем пересыщение по СМА:

$$a_H = 1 + k_{IF}[P_S^+]n_S. \quad (20)$$

Это пересыщение определяет ускорение диффузии фосфора в низкоконцентрационной области хвоста профиля и, как видно из (20), не зависит от локальной концентрации фосфора.

Таким образом, при проведении диффузии в одну высокотемпературную стадию задача нахождения концентрационного профиля фосфора сводится к решению одного уравнения диффузии (11) с коэффициентом диффузии (13). При малой концентрации нейтральных пар PI ($F \ll [P]$ и $D_{FF} \ll D_P[P]$) имеем в (13) $[P_F] \approx [P]$ и $D_{PF} \approx D_P$, т.е. (11) становится уравнением диффузии для фосфора с коэффициентом диффузии, определяемым выражениями (1)–(3), в которых $a_I(x)$ определяется выражением (19), а $a_V = 1/a_I$. В этом случае коэффициент диффузии фосфора зависит только от локальной и поверхностной концентраций электрически активного фосфора.

3.2. Параметры

Параметрами модели для высокотемпературной стадии являются: парциальные коэффициенты диффузии фосфора посредством СТД в различных зарядовых состояниях (D^0 , D^- и D^{2-}), константа равновесия реакции образования отрицательно заряженных СМА (k_I) и константа равновесия реакции образования нейтральных

пар PI (k_F). Парциальные коэффициенты диффузии находим из известного выражения для коэффициента изоконцентрационной диффузии фосфора в кремнии [2,6,34]

$$D = D^0 + D^- + D^{2-} = D_i^0 + D_i^- \left(\frac{n}{n_i}\right) + D_i^{2-} \left(\frac{n}{n_i}\right)^2, \quad (21)$$

где D_i^0 , D_i^- и D_i^{2-} — парциальные собственные коэффициенты диффузии посредством СТД, соответственно, в нейтральном, однократно и двукратно отрицательно заряженном состояниях. При низких концентрациях фосфора ($n < n_i$) в (21) преобладает 1-й член [2,6], обусловленный диффузией посредством нейтральных СТД. Относительная доля междузельной составляющей в диффузии фосфора при низкой концентрации составляет $f_I^0 = 0.93–0.96$ [12,35], поэтому полагаем $f_I^0 = 0.95$, $f_V^0 = 0.05$. При высоких концентрациях фосфора ($n > n_i$) в (21) преобладают 2-й и 3-й члены, обусловленные диффузией фосфора посредством, соответственно, однократно и двукратно отрицательно заряженных СТД. Прямых данных относительно величин f_I и f_V для этого случая в литературе нет, однако имеются косвенные данные, указывающие на преимущественно парно-вакансионный механизм диффузии в сильно легированных фосфором слоях кремния. Это, во-первых, ослабление диффузии, ускоренной окислением (т.е. вызванной избыточными СМА), с увеличением концентрации фосфора [36]. Во-вторых, высокая (до 10^{19} см^{-3}) зельная растворимость металлических быстро диффундирующих примесей (Au, Cu, Co) как при высоких (900–1100°C) [37], так и при относительно низких (400–700°C) [38] температурах в слоях кремния, сильно легированных фосфором. И в-третьих, результаты мёсбауэровской спектроскопии, показывающие высокую (до 10^{19} см^{-3}) концентрацию вакансий, связанных с фосфором, в сильно легированных слоях кремния [39]. Все это дает основание считать, что $f_V^- \approx f_V^{2-} \approx 1$ и, соответственно, $f_I^- \approx f_I^{2-} \approx 0$.

Константа k_I определяется уровнем отрицательно заряженных СМА в запрещенной зоне:

$$(k_I)^{-1} = n_I = N_C \exp[-(E_C - E_I)/kT],$$

где N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $(E_C - E_I)$ — положение уровня отрицательно заряженного СМА относительно дна зоны проводимости, $E_I \approx E_C - 0.4 \text{ эВ}$ согласно оценкам [40].

Константа комплексообразования нейтральных пар PI k_F , относительно которой в литературе нет экспериментальных данных, была найдена нами из сопоставления расчетных профилей фосфора с экспериментальными при различных температурах и поверхностных концентрациях фосфора: $k_F = k_{F0} \exp(E_B/kT)$, где $k_{F0} = 8.2 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3$, E_B — энергия связи, $E_B = 1.65 \text{ эВ}$.

3.3. Результаты расчетов и их обсуждение

Уравнение диффузии (11) с коэффициентом диффузии (1)–(3) и с граничным условием постоянства поверхностной концентрации $[P_F](0, t) \approx [P_S] = \text{const}$ решалось численно методом конечных разностей с использованием неявной схемы. Распределения концентраций компонен-

тов диффузии: $[P]$, $[P^+]$, F , $[I^-]$ и $[I^0]$ по глубине при температуре диффузии 900°C приведены на рис. 1. Концентрация $[I^0]$ увеличивается с глубиной вплоть до выхода на постоянный уровень, приводя к ускорению диффузии фосфора в области хвоста концентрационного распределения посредством положительно заряженных пар PI^+ . Вид распределения фосфора определяется концентрационной зависимостью коэффициента диффузии посредством пар PV и PI в соответствии с (1), которая показана на рис. 2. Область плато на распределениях концентрации при высоких поверхностных концентрациях появляется в результате сильной концентрационной зависимости парно-вакансионной составляющей коэффициента диффузии $D_{PV} \propto n$ или $D_{PV} \propto n^2$ (см. (21)). Переходная область перегиба определяется нарастанием парно-межузельной составляющей с уменьшением концентрации фосфора и электронов: $D_{PI} \propto [I^0] \propto (n[P^+])^{-1}$ (см. (19)). В области хвоста в соответствии с (21) $D_{PI} \propto n_S[P_S^+]$ и не зависит ни от глубины, ни от локальной концентрации фосфора. Отметим, что при отсутствии связи между локальными концентрациями СМА и вакансий (пунктирные линии на рис. 1, 2 при значениях $a_V = 1$ в (2)) профили диффузионных компонентов, в том числе и самого фосфора, изменяются незначительно. Этот результат отличается от выводов работ [19,20], в которых причиной плато и перегиба на профилях фосфора считалась сильная бимолекулярная рекомбинация неравновесных вакансий и СМА. При увеличении поверхностной концентрации фосфора свыше $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ происходит прекращение роста коэффициента диффузии с полной концентрацией фосфора в связи с выходом зависимости $[P^+] = f([P])$ на насыщение в соответствии с (4) вследствие усиления кластеризации. Отметим, что в выражении (13) $D_F F \ll D_P [P]$, т.е. непосредственный вклад в диффузию фосфора нейтральных пар PI мал, а опосредованный — через создание пересыщения по СМА в низко концентрационной области профиля — весьма велик.

При диффузии с постоянной поверхностной концентрацией $[P_S] = \text{const}$ и при коэффициенте диффузии, зависящем только от локальной и поверхностной концентраций, распределение концентрации фосфора становится функцией приведенной глубины $Y = x/\sqrt{t}$ в соответствии с экспериментальными данными, приведенными в [7]. Влияние поверхностной концентрации фосфора при различных температурах диффузии показано на рис. 3, 4, где представлены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) концентрационные профили фосфора. При температуре диффузии 900°C (рис. 3) с увеличением поверхностной концентрации фосфора свыше собственной концентрации носителей $[P_S] > n_i \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на распределениях появляются перегиб и хвост в средне и слабо легированных областях, а при $[P_S] \gtrsim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ появляется область плато в сильно легированной области и различие в полной и электрически активной концентрациях фосфора. С увеличением температуры диффузии перегиб и хвост ста-

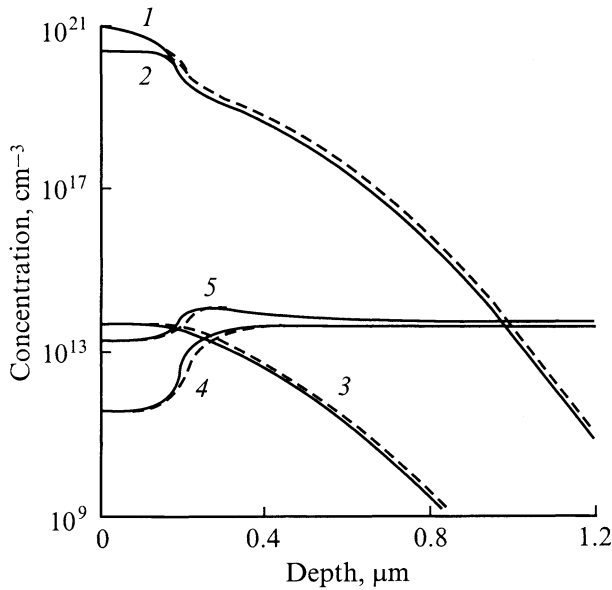


Рис. 1. Распределения концентраций компонентов диффузии по глубине при $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин, $[P_S] = 10^{21} \text{ см}^{-3}$: 1 — $[P]$, 2 — $[P^+]$, 3 — F , 4 — $[I^0]$, 5 — $[I^-]$, сплошные линии — расчет при $a_V = 1/a_i$, штриховые линии — расчет при $a_V = 1$.

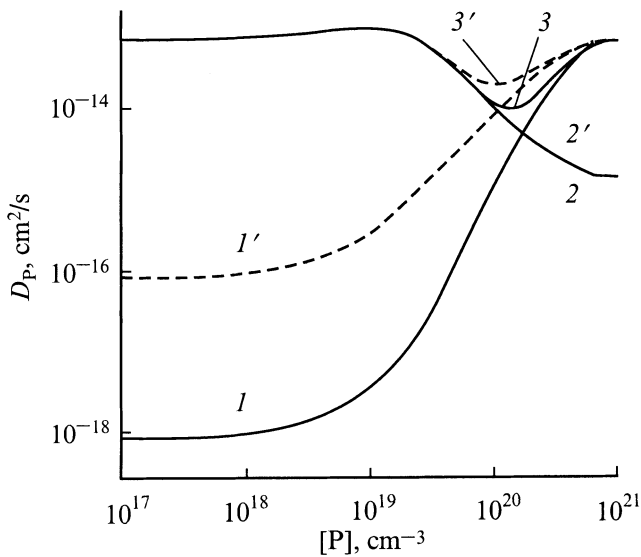


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии фосфора при $T = 900^\circ\text{C}$, $[P_S] = 10^{21} \text{ см}^{-3}$: 1, 1' — D_{PV} ; 2, 2' — D_P ; 3, 3' — $D_{PV} + D_{PI}$; сплошные линии (1–3) — расчет при $a_V = 1/a_i$, штриховые линии (1'–3') — расчет при $a_V = 1$.

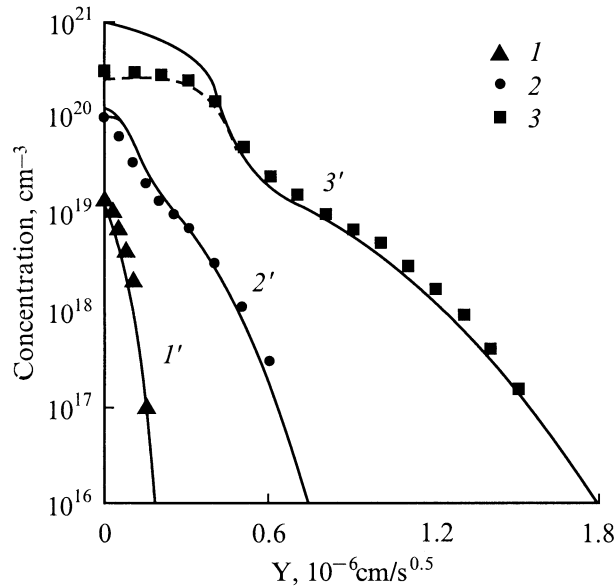


Рис. 3. Распределения концентрации фосфора и носителей заряда при $T = 900^\circ\text{C}$ и поверхностных концентрациях фосфора $[P_s]$, cm^{-3} : $I' - 1.4 \cdot 10^{19}$, $2' - 1.3 \cdot 10^{20}$, $3' - 10^{21}$; сплошные линии — расчет $[P](x)$, штриховая — расчет $[P^+](x)$, $I-3$ — эксперимент [7].

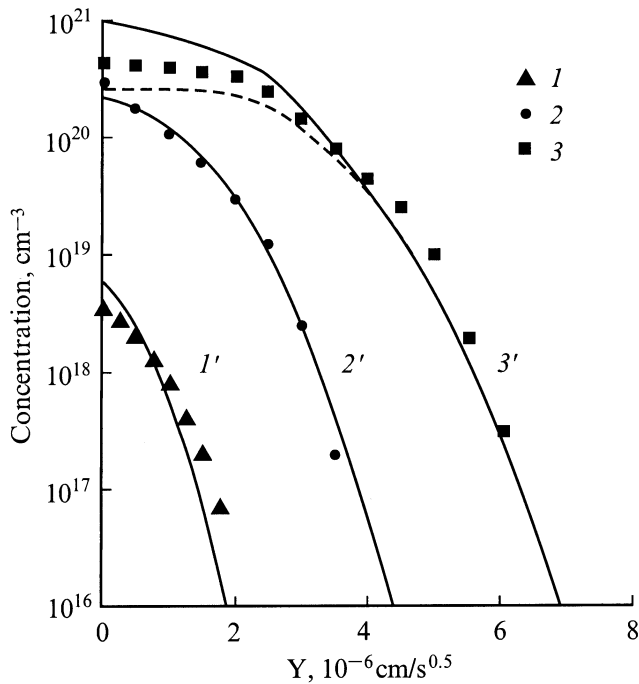


Рис. 4. Распределения концентрации фосфора и носителей заряда при температуре диффузии $T = 1100^\circ\text{C}$ и поверхностных концентрациях фосфора $[P_s]$, cm^{-3} : $I' - 6 \cdot 10^{18}$, $2 - 2.3 \cdot 10^{20}$, $3' - 10^{21}$; сплошные линии — расчет $[P](x)$, штриховая — расчет $[P^+](x)$, $I-3$ — эксперимент [7].

новятся менее выраженными, а при 1100°C (рис. 4) практически исчезают. Во всех случаях наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчета с экспериментальными профилями фосфора из работ [5,7].

4. Низкотемпературная стадия диффузии

4.1. Анализ

При проведении более низкотемпературной стадии диффузии (НТД) после высокотемпературной стадии (ВТД) термодинамически равновесная концентрация СМА падает, что должно привести к соответствующему падению концентрации пар PI на поверхности. В этом случае источником избыточных СМА становятся пары PI и СМА, запасенные в объеме диффузионного слоя ранее — во время ВТД. Задача расчета совместной диффузии рассматриваемых в модели компонентов — атомов фосфора, нейтральных пар PI , отрицательно заряженных и нейтральных СМА — в случае НТД сводится к решению двух уравнений диффузии (11) и (12) для суммарных концентраций фосфорсодержащих и нейтральных СМА-содержащих компонентов с коэффициентами диффузии (13) и (14), зависящими от концентраций компонент. Начальными условиями для НТД являются распределения суммарных концентраций фосфорсодержащих и СМА-содержащих компонент после окончания ВТД, т. е.

$$[P_F](x, 0) = [P_{FH}](x), \quad F_I(x, 0) = F_{IH}(x) \approx F_{IHS}, \quad (22)$$

где нижний индекс H обозначает высокотемпературную стадию диффузии. В качестве граничных условий полагаем выполнение условия отражения для суммарной концентрации фосфорсодержащих компонентов на обоих границах области решения (при $x = 0$ и $x = L$); для суммарной концентрации нейтральных СМА-содержащих компонентов полагаем выполнение условия отражения на дальней границе (при $x = L$) и концентрацию, соответствующую равновесной концентрации СМА ($[I_s^0] = [I_{eq}^0]$), на поверхности

$$\frac{\partial [P_F](0, t)}{\partial x} = \frac{\partial [P_F](L, t)}{\partial x} = 0, \quad (23)$$

$$F_I(0, t) = F_{Ieq}, \quad \frac{\partial F_I(L, t)}{\partial x} = 0. \quad (24)$$

При $F \ll [P]$ имеем $[P] \approx [P_F]$, и уравнение (11) становится уравнением диффузии для фосфора. Концентрации остальных компонентов находятся из решения уравнения (12) путем использования соотношений локального равновесия между диффузионными компонентами.

В самом начале НТД происходит перераспределение СМА между СМА-содержащими компонентами в соответствии с условиями локального равновесия при новой, более низкой температуре. В результате устанавливается следующее начальное распределение концентрации нейтральных СМА по глубине

$$[I^0](x, 0) = \frac{F_{IH}(x)}{1 + k_{IF}[P^+]^n}. \quad (25)$$

Из (25) получаем зависимость начального пересыщения по СМА от глубины

$$a_I(x, 0) = \frac{(1 + k_{IFH}[P_S^+]n_S)[I_{eqH}^0]}{(1 + k_{IF}[P^+]n)[I_{eq}^0]} \quad (26)$$

и величину начального пересыщения по СМА на хвосте концентрационного распределения при $[P^+] \ll n_i$:

$$a_{II}(0) = (1 + k_{IFH}[P_S^+]n_S) \frac{[I_{eqH}^0]}{[I_{eq}^0]} \quad (27)$$

Как видно из (26), (27), начальное пересыщение по СМА зависит не только от температуры НТД, но и от температуры ВТД, в соответствии с экспериментальными результатами [26]. С увеличением времени НТД запас СМА, созданный при ВТД, сокращается вследствие стока на поверхность избыточных СМА и пар PI до тех пор, пока не установятся стационарные распределения $F_I(x)$ и $[I^0](x)$, соответствующие температуре НТД. Пересыщение по СМА на хвосте концентрационного профиля стремится к стационарному значению, соответствующему диффузии в одну стадию, описываемому выражением (20).

Точка перегиба на концентрационном профиле фосфора характеризуется началом влияния пересыщения по СМА, вызывающего ускорение диффузии, на концентрационный профиль. Концентрацию перегиба n_K можно определить условием равенства локального пересыщения половине от пересыщения на хвосте

$$a_{II} = 2a_I(n_K) \quad (28)$$

Из (26), (27) при условии (28) находим

$$n_K = \sqrt{n_i^2 + 1/k_{IF}} \quad (29)$$

Как видно из (19), (20), точно такой же вид имеет соотношение для концентрации перегиба и для ВТД. Из (29) видно, что величина n_K является функцией только температуры текущей стадии диффузии (ВТД или НТД) и не зависит ни от времени диффузии, ни от поверхностной концентрации фосфора, что находится в соответствии с экспериментальными наблюдениями [24–26].

4.2. Параметры

Параметрами модели для случая НТД дополнительно к параметрам, определенным ранее для ВТД, являются: энергия образования СМА (E_{FI}), а также коэффициенты диффузии нейтральных пар PI (D_F) и СМА (D_I). Энергия образования СМА, которая, согласно (27), определяет температурную зависимость начального пересыщения по СМА на хвосте распределений, была найдена по данным о начальных участках кинетики смещения p - n -перехода при разных температурах НТД из работы [26], $E_{FI} = 2.9$ эВ.

Из всей совокупности литературных данных по D_I условию $E_{MI} + E_{FI} = E_{SD}$ (E_{MI} — энергия миграции СМА, E_{SD} — энергия активации самодиффузии кремния, $E_{SD} \approx 4.8$ эВ [41,42]) наиболее хорошо отвечает зависимость $D_I(T)$, полученная в [43]: $D_I = 0.335 \exp(-1.86/kT)$ в диапазоне температур 460–1200°С. При найденной E_{FI} и выбранном D_I температурная зависимость $D_F(T)$ находилась из соответствия расчетной кинетики продвижения p - n -перехода при НТД с экспериментальными данными [26]: $D_F = 2.2 \cdot 10^{-7} \exp(-1.0/kT)$.

Дополнительным фактором, влияющим на падение скорости диффузии при больших временах НТД и, соответственно, на отклонение зависимостей $x_j(\sqrt{t})$ от линейных, является падение концентрации электрически активного фосфора в сильно легированной области концентрационного распределения вследствие распада твердого раствора. Параметры кинетики распада были взяты из работ [24,26].

4.3. Результаты расчетов и их обсуждение

Уравнение диффузии (11) и (12) с коэффициентами диффузии (13) и (14) при начальных условиях (22) и граничных условиях (23), (24) решались методом конечных разностей с использованием неявной схемы. Расчетные концентрационные профили [P] и электрически активного фосфора до и после НТД представлены на рис. 5 (сплошные линии) вместе с экспериментальными данными работы [26]. Как видно из рисунка, в процессе НТД происходит падение концентрации электрически активного фосфора в сильно легированной области пла-

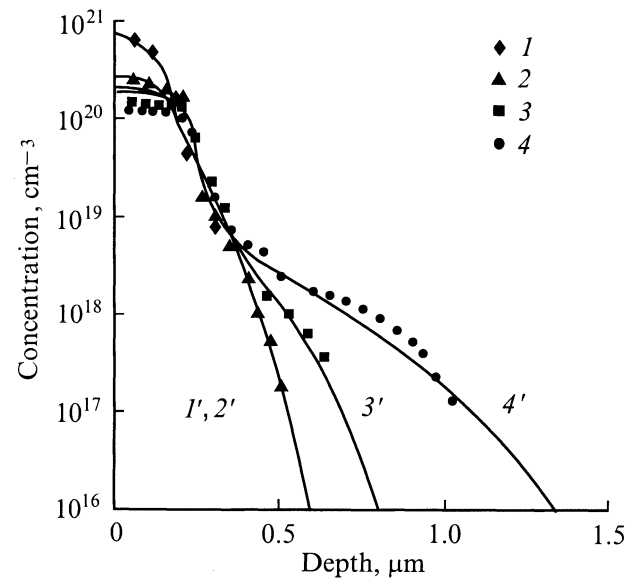


Рис. 5. Распределения концентрации [P] (I') и электрически активного фосфора ($2'-4'$) до ($1', 2'$) и после ($3', 4'$) низкотемпературной диффузии ($T_H = 1000^\circ\text{C}$, $t_H = 5$ мин; $T = 700^\circ\text{C}$). Время низкотемпературной диффузии, ч: $3' - 0.5$, $4' - 16$. Сплошные линии — расчет, $1-4$ — эксперимент [26].

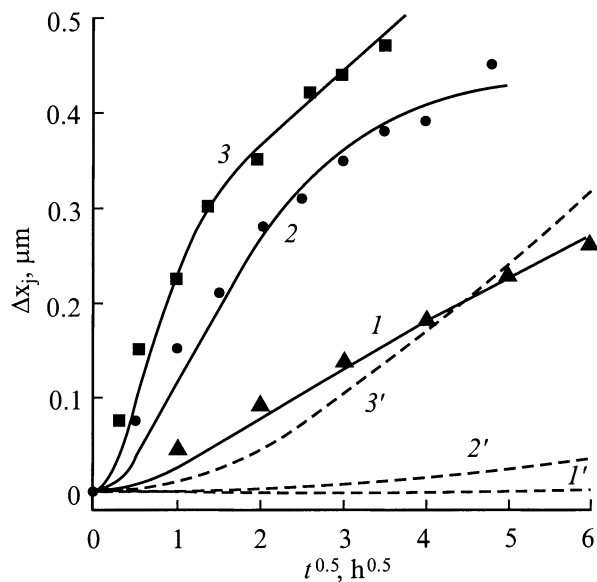


Рис. 6. Зависимости смещения p - n -перехода от времени низкотемпературной диффузии ($T_H = 1000^\circ\text{C}$, $t_H = 5$ мин). Температура низкотемпературной диффузии, $^\circ\text{C}$: 1, 1' — 500; 2, 2' — 600; 3, 3' — 700. Сплошные линии — расчет по используемой модели, штриховые — экстраполяция по модели [5,6], точки у кривых 1–3 — эксперимент [26].

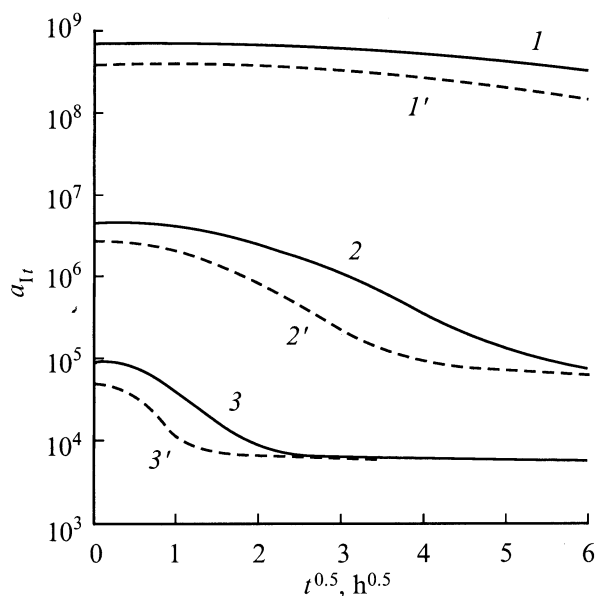


Рис. 7. Зависимости относительного пересыщения по собственным межузельным атомам от времени низкотемпературной диффузии (НТД). Температура НТД, $^\circ\text{C}$: 1, 1' — 500; 2, 2' — 600; 3, 3' — 700. Температура высокотемпературной диффузии, $^\circ\text{C}$: 1–3 — 1000, 1'–3' — 900.

то распределения и появление дополнительного хвоста в слабо легированной области. Первое происходит вследствие распада твердого раствора фосфора, а второе — вследствие ускорения диффузии избыточными

СМА, запасенными на стадии ВТД. С увеличением времени НТД поверхностная концентрация электрически активного фосфора падает, а хвост расширяется. На рис. 6 построены временные зависимости величины смещения p - n -перехода при НТД: $\Delta x_j = x_j - x_{j0}$, где x_{j0} и x_j — начальное и текущее значения глубины залегания p - n -перехода. С увеличением времени НТД наблюдается ослабление корневой зависимости $\Delta x_j(\sqrt{t})$ для температур 600 и 700°C (рис. 6, кривые 2,3). Это происходит по причине истощения запаса пар PI , созданного при ВТД, в результате диффузионного стока избыточных СМА и самих пар на поверхность. Значения Δx_j , рассчитанные путем экстраполяции модели Фэйра-Тсяя [5,6] (штриховые линии на рис. 6), значительно меньше экспериментальных, причем разница возрастает с уменьшением температуры НТД. Зависимости относительного пересыщения по СМА на хвосте распределения от времени при различных температурах НТД приведены на рис. 7. Как видно из рисунка, величина начального пересыщения возрастает с уменьшением температуры НТД, приближаясь к 10^9 при 500°C . С увеличением температуры ВТД пересыщение возрастает (ср. кривые 1–3 и 1'–3') вследствие увеличения равновесной концентрации СМА в выражении (27). С увеличением времени НТД пересыщение падает со скоростью, увеличивающейся с увеличением температуры, стремясь к своему стационарному значению (см. (22)) и достигая его за время НТД только при 700°C . При больших временах НТД на падение $a_{Ti}(t)$ начинает сказываться уменьшение поверхностной концентрации электрически активного фосфора в результате распада твердого раствора. Температурная зависимость концентрации перегиба n_K построена на рис. 8. Как видно из рисунка,

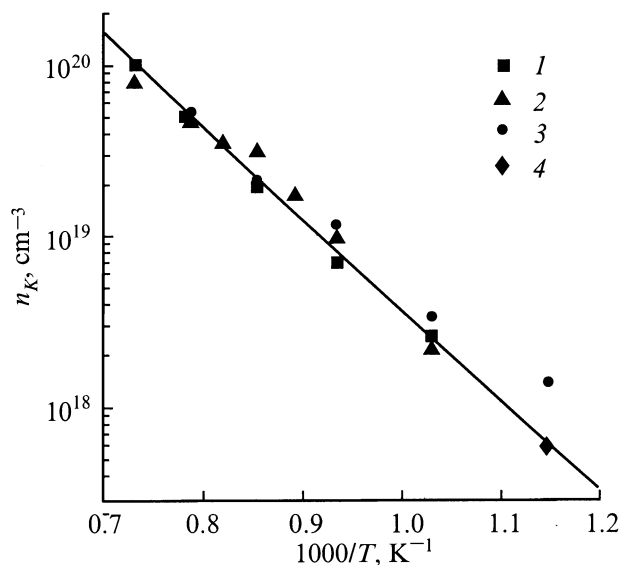


Рис. 8. Температурная зависимость концентрации перегиба при высокотемпературной (1, 2) и низкотемпературной диффузии (3, 4). Сплошная линия — расчет, 1–4 — эксперимент: 1 — [44], 2 — [45], 3 — [25], 4 — [29].

расчетная зависимость (29) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные как при ВТД [44,45], так и при НТД [25,29].

5. Заключение

На основе дуального парного механизма предложена модель диффузии фосфора в кремнии, в которой вклад в диффузию различных зарядовых состояний и вида пар определяется с помощью парциальных коэффициентов диффузии фосфора и относительных долей вакансионной и межузельной составляющих диффузии с учетом пересыщения по собственным межузельным атомам (СМА) и недонасыщения по вакансиям, образовавшегося вследствие диффузии нейтральных примесно-межузельных пар (PI). В высококонцентрационной области профиля распределения фосфора диффузия P происходит преимущественно посредством нейтральных пар фосфор-вакансия (PV) и отрицательно заряженных пар PV^- , а в низкоконцентрационной области профиля — преимущественно посредством положительно заряженных пар PI^+ . Нейтральными парами PI, диффундирующими из области максимальной концентрации в глубь кристалла, доставляются избыточные СМА, ускоряющие диффузию фосфора в области хвоста распределения. Связь между концентрациями электрически активного и неактивного фосфора определяется процессами кластерообразования. Показано, что при проведении высокотемпературной стадии (ВТД) диффузия фосфора описывается одним уравнением диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим как от локальной, так и от поверхностной концентраций фосфора, и что при постоянной поверхностной концентрации профили фосфора являются функцией приведенной глубины $x\sqrt{t}$.

При проведении последующей, более низкотемпературной стадии диффузии фосфора (НТД) концентрационные профили компонентов диффузии — электрически активного и неактивного фосфора, нейтральных пар PI, отрицательных и нейтральных СМА — находятся из совместного решения двух уравнений диффузии для суммарных концентраций фосфорсодержащих и нейтральных СМА-содержащих компонентов диффузии, начальными условиями для которых являются соответствующие распределения после предшествующей стадии ВТД. Показано, что аномально высокая скорость диффузии на начальном этапе НТД обеспечивается избыточными СМА, запасенными в составе пар PI в легированном слое на стадии ВТД. С увеличением времени скорость НТД падает вследствие стока избыточных СМА и пар PI на поверхность. Расчеты удовлетворительно описывают появление дополнительного хвоста на экспериментальных концентрационных распределениях фосфора, влияние на скорость диффузии как температуры НТД, так и температуры ВТД, а также одинаковую зависимость концентрации перегиба от температуры НТД и ВТД.

Расчеты по модели позволяют вполне удовлетворительно количественно описать особенности диффузии фосфора в широком диапазоне поверхностных концентраций как при высоких (900–1100°C), так и при низких (500–700°C) температурах. Модель содержит минимальное число параметров и может использоваться в программах физико-технологического моделирования СБИС.

Автор выражает благодарность Н.Н. Афонину и Р.Ш. Малковичу за полезные советы и замечания.

Список литературы

- [1] S.M. Hu. In: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (London–N.Y., Plenum Press, 1973) ch. 5. [Пер.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975)].
- [2] R.B. Fair. In: *Impurity doping processes in silicon*, ed. by F.F.Y. Wang. (North-Holland Publishing Company, 1981) ch. 7.
- [3] S.M. Hu, P. Fahey, R.W. Dutton. *J. Appl. Phys.*, **54**, 6912 (1983).
- [4] К.О. Петросянц, О.В. Мазинг. ЗЭТ, № 5–6, 3 (1991).
- [5] R.B. Fair, J.C.C. Tsai. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1107 (1977).
- [6] R.B. Fair. *J. Appl. Phys.*, **50**, 860 (1979).
- [7] M. Yoshida. *Japan. J. Appl. Phys.*, **18**, 479 (1979).
- [8] M. Yoshida, E. Arai. *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, 5891 (1995).
- [9] D. Mathiot, J.S. Pfister. *J. Phys. Lett.*, **43**, L453 (1982).
- [10] В.А. Пантелеев. ФТТ, **21**, 3388 (1979);
- [11] В.А. Пантелеев, М.И. Василевский, Г.М. Големшток, В.И. Окулич. ФТТ, **28**, 3226 (1986).
- [12] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [13] B.J. Mulvaney, W.B. Richardson. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1439 (1987).
- [14] M. Orlowski. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 723 (1988).
- [15] H.U. Jager, T. Feudel, S. Ulbricht. *Phys. St. Sol. (a)*, **116**, 571 (1989).
- [16] F.F. Morhead, R.F. Lever. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 151 (1986), *J. Appl. Phys.*, **66**, 5349 (1989).
- [17] D. Mathiot, S. Martin. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3071 (1991).
- [18] D. Mathiot, J.S. Pfister. *J. Appl. Phys.*, **55**, 3518 (1984).
- [19] W.B. Richardson, B.J. Mulvaney. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2243 (1989).
- [20] B.J. Mulvaney, W.B. Richardson. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3197 (1990).
- [21] M. Budil, H. Potzl, G. Stingeder, M. Grasserbauer, K. Gosser. *Mater. Sci. Forum*, **38–41**, 719 (1989).
- [22] B. Baccus, T. Wada, N. Shiguo, M. Horishima, H. Nakajima, K. Inou, T. Iinuma, H. Iwai. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **39**, 648 (1992).
- [23] K. Ghaderi, G. Hobler. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1654 (1995).
- [24] F.N. Shwettman, D.L. Kendall. *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 218 (1971).
- [25] F.N. Shwettman, D.L. Kendall. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 2 (1972).
- [26] О.В. Александров, Р.З. Тумаров. В сб.: *Легирование полупроводников* (М., Наука, 1982) с. 97.
- [27] О.В. Александров, В.И. Соколов. *Электрон. техн.*, сер. 2, № 6, 38 (1975).

- [28] О.В. Александров, Р.Н. Кютт, В.И. Прохоров, Л.М. Сорокин. ФТТ, **31**, 182 (1989).
- [29] В.И. Прохоров, В.И. Соколов, Л.М. Сорокин. ФТТ, **23**, 1302 (1981).
- [30] R.B. Fair. In: *Impurity doping processes in silicon*, ed. by F.F.Y. Wang. (North-Holland Publishing Company, 1981) ch. 7.
- [31] Р.Ш. Малкович. *Математика диффузии в полупроводниках* (СПб., Наука, 1999) гл. 5.
- [32] О.В. Александров, Н.В. Ашкинадзе, Р.З. Тумаров. ФТТ, **26**, 632 (1984).
- [33] О.В. Александров, Р.Н. Кютт, Т.Г. Алкснис. ФТТ, **22**, 2892 (1980).
- [34] J.P. John, M.E. Law. Appl. Phys. Lett., **62**, 1388 (1993).
- [35] T. Shimizu, T. Takagi, S. Matsumoto et. al. Japan. Appl. Phys., **37**, 1184 (1998).
- [36] D.J. Roth, J.D. Plummer. J. Electrochem. Soc., **141**, 1074 (1994).
- [37] R.L. Meeck, T.E. Seidel, A.G. Cullis. J. Electrochem. Soc., **122**, 786 (1975).
- [38] Р.Ш. Малкович, В.А. Покоева. ФТТ, **18**, 2606 (1976).
- [39] G. Weyer, M. Fanciulli, K. Freitag, A.N. Larsen, M. Lindroos, E. Muller, H.C. Vestergaard. Mater. Sci. Forum, **196–201**, 1117 (1995).
- [40] W. Frank. Inst. Phys. Conf. Ser., **23**, 23 (1975).
- [41] K. Taniguchi, D.A. Antoniadis, Y. Matsushita. Appl. Phys. Lett., **42**, 961 (1983).
- [42] H. Zimmermann, H. Ryssel. Appl. Phys. A, **55**, 121 (1992).
- [43] T.Y. Tan, U. Gosele. Appl. Phys. A, **37**, 1 (1985).
- [44] N.A. Stolwijk, J. Holzl, W. Frank, E.R. Weber, H. Mehrer. Appl. Phys. A, **39**, 37 (1986).
- [45] W. Wijaranakula. J. Appl. Phys., **67**, 7624 (1990).
- [46] P.B. Griffin, P.M. Fahey, J.B. Plummer, R.W. Dutton. Appl. Phys. Lett., **47**, 319 (1985).
- [47] D.B. Lee. Philips Res. Rep. Suppl., **25**, 1 (1974).
- [48] S. Matsumoto, M. Yoshida, T. Niimi. Japan. J. Appl. Phys., **13**, 1899 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

Model of high- and low-temperature phosphorus diffusion in silicon via dual pair mechanism

O.V. Aleksandrov

State Electrotechnical University,
197376 St.Petersburg, Russia

Abstract On the base of dual pair mechanism the model of phosphorus diffusion in silicon is developed in which contribution of both impurity–vacancy PV and impurity–selfinterstitial (SI) PI pairs is determined directly through phosphorus diffusivity. Thermodynamic equilibrium disturbance by intrinsic point defects occur through diffusion of neutral PI pairs. Phosphorus diffusion at a high-temperature stage (HTD) is described by one diffusion equation with a diffusivity dependent on both the local and the surface phosphorus concentrations, while at the following low-temperature stage (LTD) phosphorus diffusion is described by two diffusion equations for total concentration of phosphorus- and SI-containing components. Anomalous high velocity of phosphorus LTD is ensured by excessive SI accumulated in the doped layer during preceding HTD. The model allows to describe quantitatively the phosphorus diffusion peculiarities in a broad range of surface concentrations at temperature as high as (900–1100°C) and as low as (500–700°C).