

Неравновесная сегрегация фосфора в системе диоксид кремния–кремний

© О.В. Александров*, Н.Н. Афонин

* Акционерное общество закрытого типа "Светлана–Полупроводники",
191156 Санкт-Петербург, Россия
Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

(Получена 5 мая 1997 г. Принята к печати 10 июня 1997 г.)

Разработана модель диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{--Si}$ при термическом окислении кремния, учитывающая неравновесный характер сегрегации на движущейся межфазной границе. Путем численного анализа экспериментальных данных определены величина и температурная зависимость коэффициента массопереноса фосфора на межфазной границе $\text{SiO}_2\text{--Si}$.

Диффузионно-сегрегационное перераспределение в системе диоксид кремния–кремний играет важную роль в формировании примесных распределений в приповерхностной области кремния при термическом окислении. Существующие представления и модели этого явления основаны на предположении о термодинамически равновесном характере сегрегации примесей на межфазной границе (МФГ) $\text{SiO}_2\text{--Si}$ [1–3]. Однако в ряде случаев, характеризующихся высокой скоростью продвижения МФГ, это предположение не оправдано. О неравновесном характере сегрегационного процесса свидетельствуют, например, экспериментальные результаты работы [4], в которой обнаружено существенное — до 20% от первоначальной величины — уменьшение количества фосфора в кремнии после окисления во влажном кислороде, в температурном диапазоне 750–900°С. При равновесном характере сегрегации практически вся примесь фосфора должна была бы остаться в кремнии, оттеснившись движущейся МФГ.

Цель работы — разработка модели неравновесного диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{--Si}$ с движущейся МФГ и описании в ее рамках особенностей перераспределения фосфора при высоких скоростях окисления кремния.

В соответствии с термодинамикой гетерогенных систем [5] установление равновесия на МФГ сопровождается выравниванием химического потенциала примеси на ней со стороны диоксида μ_{ox} и кремния μ_{Si} со временем отжига:

$$\mu_{\text{ox}} = \mu_{\text{Si}}, \quad (1)$$

где $\mu = kT \ln(C) + \varphi$, C — концентрация примеси, k — константа Больцмана, φ — концентрационно-независимая часть химического потенциала, T — температура. Из условия равновесия (1) следует, что отношение термодинамически равновесных концентраций примеси на границе раздела со стороны кремния $C_{\text{Si}}^{\text{eq}}$ и диоксида $C_{\text{ox}}^{\text{eq}}$ является константой, определяемой как равновесный коэффициент сегрегации

$$m_{\text{eq}} = C_{\text{Si}}^{\text{eq}}/C_{\text{ox}}^{\text{eq}} = \exp((\varphi_{\text{ox}} - \varphi_{\text{Si}})/kT), \quad (2)$$

являющийся функцией температуры и не зависящий от скорости окисления.

Так как коэффициенты диффузии основных легирующих примесей в диоксиде кремния (В, Р, As, Sb) очень малы, основным фактором, определяющим стремление сегрегационного процесса на МФГ $\text{SiO}_2\text{--Si}$ к равновесию, является диффузия примеси в кремнии. В том случае, когда скорость диффузии примесных атомов превышает скорость продвижения МФГ в глубь кремния, на ней в течение всего процесса поддерживается соотношение (2). В неравновесном случае малоподвижные по сравнению со скоростью движения границы раздела атомы примеси захватываются слоем растущего диоксида. Это проявляется в отклонении отношения текущих концентраций примеси со стороны кремния и его диоксида $m = C_{\text{Si}}/C_{\text{ox}}$ от равновесного коэффициента сегрегации и, следовательно, в отклонении химических потенциалов примеси по обе стороны МФГ от своих равновесных значений. При этом равенство $m = m_{\text{eq}}$ является критерием равновесности процесса перераспределения примеси на границе двух фаз.

Механизмы перехода примеси через МФГ $\text{SiO}_2\text{--Si}$ в настоящее время детально не разработаны. Поэтому сегрегационный поток, отражающий переход атомов примеси через нее при отсутствии термодинамического равновесия, описывают феноменологически, с использованием кинетической модели 1-го порядка [2]:

$$F_s = h_s(C_{\text{ox}} - C_{\text{Si}}/m_{\text{eq}}), \quad (3)$$

где h_s — коэффициент массопереноса, имеющий размерность скорости.

Граничное условие для примеси на движущейся границе раздела ставится из следующих соображений. Пусть за промежуток времени Δt окислился слой кремния толщиной Δx , из которого образовался слой диоксида толщиной ΔW_{ox} , $\Delta x = \alpha \cdot \Delta W_{\text{ox}}$ ($\alpha = 0.44$ — отношение толщины окисленного кремния к толщине образовавшегося диоксида). Слой кремния Δx изначально содержал количество примеси Q_1 , в выросшем на его основе слое SiO_2 осталось количество примеси Q_2 . Излишек примеси ($Q_1 - Q_2$) за промежуток времени Δt должен перераспределиться за пределы рассматриваемого элемента путем диффузии и сегрегации. Диффузионным

переносом примеси в диоксиде ввиду его малости будем пренебрегать. При этом баланс масс на границе раздела будет иметь вид

$$Q_1 - Q_2 = (F_d + F_s)\Delta t, \quad (4)$$

где $F_d = -D\nabla C_{Si}$ — диффузионный поток в кремнии на границе раздела с SiO_2 , D — коэффициент диффузии примеси в кремнии, $\nabla = \delta/\delta x$ — оператор градиента.

Устремляя $\Delta t \rightarrow 0$ и отмечая, что при этом $Q_1 \rightarrow \alpha dW_{ox}C_{Si}$, $Q_2 \rightarrow dW_{ox}C_{ox}$, получим из (4) уравнения непрерывности потока на границе раздела SiO_2-Si при окислении:

$$-D\nabla C_{Si} + h_s(C_{ox} - C_{Si}/m_{eq}) + V_{ox}(C_{ox} - \alpha C_{Si}) = 0, \quad (5)$$

где $V_{ox} = dW_{ox}/dt$ — скорость роста SiO_2 .

В условиях равновесия сегрегационного процесса ($F_s = 0$) соотношение (5) с учетом (2) сводится к известному соотношению [6]:

$$-D\nabla C_{Si} + V_{ox}(1/m_{eq} - \alpha)C_{Si} = 0. \quad (6)$$

В системе координат, жестко связанной с положением поверхности кремния в начальный момент времени при $t = 0$, поток примеси в объеме диоксида будет пропорционален скорости окисления:

$$F_{ox} = -(1 - \alpha)V_{ox}C_{ox}. \quad (7)$$

Диффузионно-сегрегационное перераспределение легирующей примеси в системе SiO_2-Si с движущимися границами раздела газ- SiO_2 $x_1(t)$ и SiO_2-Si $x_2(t)$ описывается краевой задачей Стефана для уравнений

$$\dot{C}_{ox} = -\text{div}(F_{ox}) = \nabla((1 - \alpha)V_{ox}C_{ox}), \quad x_1 < x < x_2, \quad (8)$$

$$\dot{C}_{Si} = -\text{div}(F_d) = \nabla(D(C_{Si})\nabla C_{Si}), \quad x_2 < x < l, \quad (9)$$

где x — координата, отсчитываемая от положения границы раздела SiO_2-Si в начальный момент времени $x_2(0)$ в глубь кремния, l — глубина области решения в кремнии, выбираемая с условием неизменности концентрации примеси на ней в течение всего отжига, а точка над символом означает производную по времени t .

Численная реализация задачи (5), (8), (9) осуществлялась путем сведения ее с заменой переменных к задаче с неподвижными границами, которая решалась методом факторизации с использованием однородных неявных консервативных разностных схем [7] на компьютере.

В рамках настоящей модели неравновесного диффузионно-сегрегационного перераспределения были численно проанализированы экспериментальные данные работы [4], в которой изохронному (1 ч) отжигу во влажном кислороде в диапазоне температур 700–1000°C подвергали образцы кремния ориентацией (111) и (100) с ионно-легируемыми фосфором слоями (энергия ионов 38 кэВ, доза $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Температурные зависимости количества фосфора Q_{Si} , оставшегося в кремнии после окисления, приведены на рис. 1 (точки).

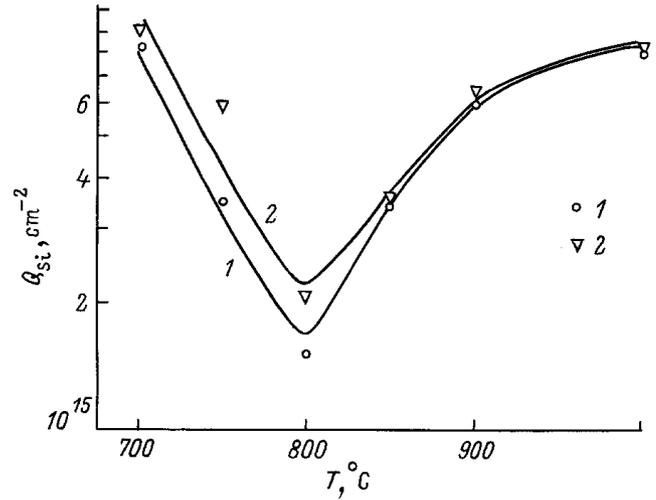


Рис. 1. Зависимость оставшегося в Si количества фосфора от температуры окисления во влажном O_2 . Точки — эксперимент [4], сплошные линии — расчет: 1 — Si(111), 2 — Si(100).

В качестве исходного использовалось распределение концентрации примеси, сформированного непосредственно после ионного внедрения. Моделирование процесса ионной имплантации проводилось с помощью функции Пирсона типа 4 при использовании значений его моментов, приведенных в [8].

Величина коэффициентов диффузии рассчитывалась с использованием концентрационной зависимости вида [1,9]

$$D = h_e [D_i^0 + D_i^- (n/n_i) + D_i^+ (n/n_i)^2], \quad (10)$$

где h_e — коэффициент ускорения диффузии внутренним электрическим полем, D_i^0 , D_i^- , D_i^+ — собственные парциальные коэффициенты диффузии по собственным точечным дефектам, находящимся соответственно в нейтральном, отрицательном и дважды отрицательно заряженном состоянии, n и n_i — концентрации основных и собственных носителей заряда при температуре диффузии соответственно.

Концентрация электрически активной примеси n определялась исходя из известной полной концентрации фосфора C_{Si} с использованием функциональной зависимости, полученной в работе [10]:

$$C_{Si} = n \left[1 + \sum_{j \geq 2} \left[\frac{n}{C_m} \right]^{j-1} \right], \quad (11)$$

где C_m — аппроксимационные коэффициенты, имеющие размерность концентрации.

Кинетика окисления описывалась линейно-параболической зависимостью

$$t = W_{ox}^2/K_p + W_{ox}/K_l, \quad (12)$$

где K_l и K_p — линейная и параболическая константы скорости роста диоксида соответственно.

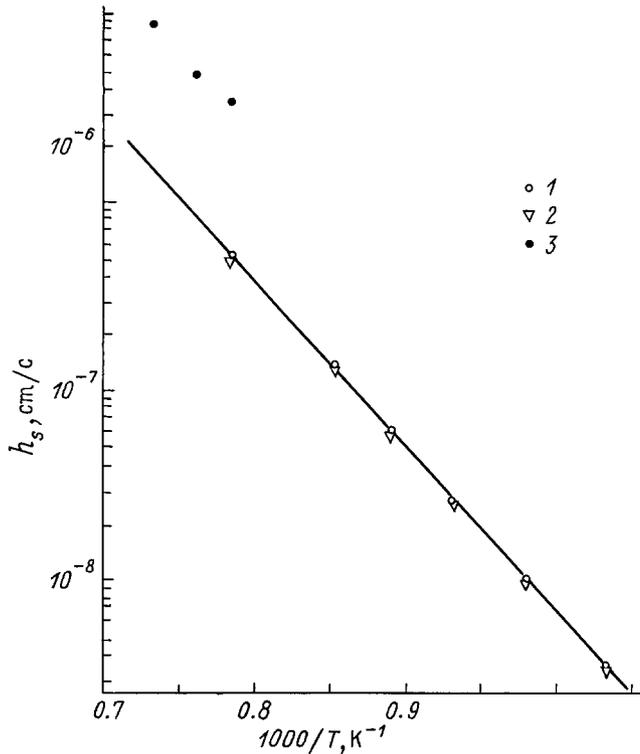


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента массопереноса. Ориентация пластины Si: 1 — (111), 2, 3 — (100). Среда окисления: 1, 2 — влажный O_2 , 3 — сухой O_2 . 1, 2 — настоящая работа, 3 — работа [13].

Значения K_l и K_p определялись по экспериментально измеренным в [4] толщинам диоксида, причем концентрационная зависимость K_l была определена в виде

$$K_l = K_{li}(1 + 0.01(V_i - 1)), \quad (13)$$

где K_{li} — величина K_l при окислении собственного Si [11], V_i — нормированная общая концентрация вакансий в легированном Si [12].

Величина равновесного коэффициента сегрегации фосфора в системе SiO_2 –Si принималась $m_{eq} = 1000$ [13].

При численном анализе в рамках модели данных [4] для каждой экспериментальной точки температурного диапазона 700–1000°C определялись значения коэффициента массопереноса h_s , при которых результаты расчета количества примеси Q_{Si} , оставшейся в кремнии после изохронного отжига, соответствуют экспериментальным (см. рис. 1). Как видно из рис. 2, где приведены результаты анализа (точки 1, 2), величина h_s практически не зависит от ориентации кремния и является функцией только температуры. Температурную зависимость коэффициента массопереноса можно аппроксимировать функцией вида

$$h_s = 5.7 \exp(-1.78 \text{ эВ}/kT) \text{ см/с}. \quad (14)$$

Результаты расчета количества оставшегося после окисления в кремнии фосфора Q_{Si} при изохронном оки-

слительном отжиге, удовлетворяющие температурной зависимости (14), приведены на рис. 1 сплошной линией в сравнении с экспериментальными данными [4]. Если бы сегрегационный процесс был равновесен, то независимо от времени и температуры, при $m \gg 1$ практически весь фосфор отгеснялся бы движущейся МФГ и количество его в кремнии было бы неизменным. Однако с уменьшением температуры окисления процесс оказывается все более неравновесным; фронт границы раздела продвигается в глубь Si значительно быстрее, чем мигрирующие от нее атомы примеси. Поэтому последние захватываются в диоксид, а Q_{Si} уменьшается. Начиная с некоторой температуры, толщина выросшего диоксида становится все меньше и, хотя уровень неравновесности высок, в Si после окисления остается примеси все больше. Таким образом, кривая $Q_{Si}(T)$ при некоторой температуре должна иметь минимум, что и наблюдается на рис. 1.

Результаты моделирования позволяют предложить практический критерий равновесности сегрегационного процесса: $r = h_s/V_{ox} > 10$, при котором m , хотя и не достигает своей равновесной величины, но основная часть фосфора при окислении остается в кремнии.

На рис. 3 приведена расчетная зависимость отношения концентрационной примеси на границе кремния и диоксида от времени отжига $m(t)$ для образцов с ориентацией (111) при разных температурах окисления. Вид зависимости $m(t)$ при высоких температурах ($T \geq 900^\circ\text{C}$) объясняется стремлением m к своему

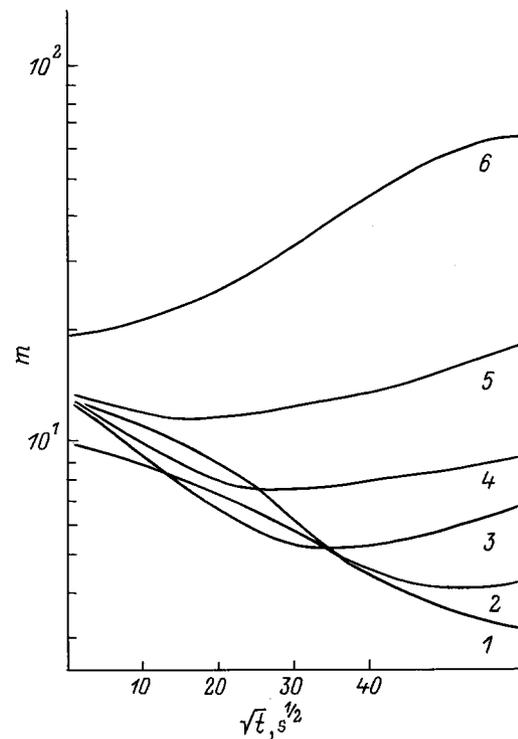


Рис. 3. Зависимость m от времени окисления. Температура, °C: 1 — 700, 2 — 750, 3 — 800, 4 — 850, 5 — 900, 6 — 1000.

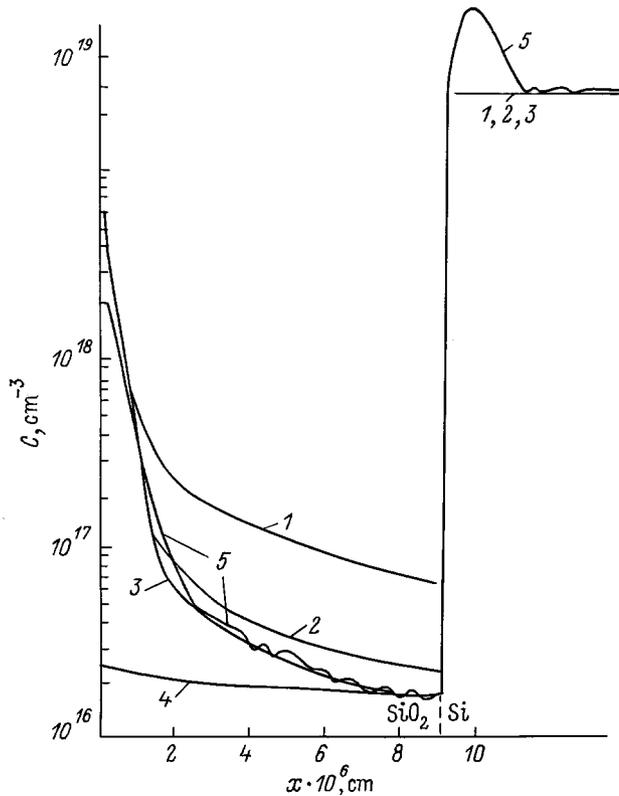


Рис. 4. Концентрационные распределения Р в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ($T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин). 1, 2, 3 — расчет по настоящей модели с h_s , см/с: 1 — $1.7 \cdot 10^{-6}$ (формула (14)), 2 — $8.7 \cdot 10^{-6}$ [13], 3 — $1.4 \cdot 10^{-5}$; 4 — расчет по модели [13] с $h_s = 1.4 \cdot 10^{-5}$ см/с; 5 — эксперимент [13].

равновесному значению. При низких температурах отжига ($T \leq 800^\circ\text{C}$) на ход зависимостей оказывает влияние концентрационная зависимость скорости окисления, приводящая к уменьшению r и, соответственно, m при подходе фронта окисления к максимуму распределения ионно-имплантированного фосфора.

В условиях эксперимента [4] окисление кремния с ориентацией (111) характеризуется более высокой по сравнению с ориентацией (100) скоростью окисления. Это связано с ориентационной зависимостью линейной константы скорости окисления K_l [11] и наиболее ярко выражено в диапазоне температур $700\text{--}850^\circ\text{C}$, когда в кинетике окисления доминирует линейная составляющая. В результате при изохронном отжиге образцы с ориентацией (111) будут иметь большую толщину выросшего диоксида и, следовательно, в условиях неравновесной сегрегации большие потери примеси в кремнии по сравнению с образцами, имеющими ориентацию (100), что и иллюстрирует рис. 1. Окисление в температурном диапазоне свыше 850°C характеризуется все большим стремлением сегрегационного процесса к равновесию, что проявляется в постепенном нивелировании ориентационной зависимости Q_{Si} с увеличением температуры отжига.

В работе [13] величина h_s определялась путем численного анализа концентрационных распределений фосфора в диоксиде, полученных путем вторично-ионной масс-спектрометрии, в рамках модели, основанной на предположении о постоянстве концентрации примеси на МФГ со стороны кремния, и в пренебрежении диффузией как в диоксиде, так и в кремнии:

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{Si}}(m_{\text{eq}} \cdot \alpha \cdot V_{\text{ox}} + h_s) \times [1 - \exp(-h_s/V_{\text{ox}})] / (m_{\text{eq}} \cdot h_s). \quad (15)$$

Полученные в [13] величины h_s для окисления в сухом O_2 кремния ориентации (100) с имплантированным фосфором (доза $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ (рис. 2, точки 3) примерно на порядок превышают соответствующие значения, рассчитанные по полученной нами температурной зависимости (14) для окисления во влажном O_2 .

Численный анализ результатов [13] для температуры 1100°C и времени окислительного отжига 30 мин (рис. 4) показал, что разработанная нами модель (кривые 1–3) более адекватно описывает экспериментальные концентрационные распределения фосфора в диоксиде (кривая 5), чем соотношение (15) (кривая 4), особенно вблизи поверхности диоксида кремния. Основная причина столь существенного отличия состоит в том, что модель [13] не учитывает диффузию примеси в кремнии как одну из движущихся сил установления термодинамического равновесия сегрегационного процесса, в результате которой поверхностная концентрация примеси в кремнии C_{Si} за время отжига уменьшается в 2.7 раза. Определенное в рамках настоящей модели значение $h_s = 1.4 \cdot 10^{-5}$ см/с (кривая 3), так же как и приводимое в [13] $h_s = 8.7 \cdot 10^{-6}$ см/с (кривая 2) для сухого кислорода, превышает рассчитанное по температурной зависимости (14) (кривая 1) для влажного кислорода, что дает основание для предположения о влиянии среды отжига на массоперенос примеси через МФГ $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

Отметим, что накопление фосфора в узком слое вблизи МФГ со стороны кремния (кривая 5) не связано с процессом сегрегации и описывается отдельной моделью [14].

Таким образом, разработана модель диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, учитывающая неравновесный характер процесса сегрегации на межфазной границе раздела. В условиях низкотемпературного окислительного отжига при высоких скоростях роста диоксида модель позволяет описать такие особенности перераспределения фосфора, как захват растущим окислом примеси с высоким m_{eq} , минимум на температурной зависимости $Q_{\text{Si}}(T)$ и влияние ориентации кремния на $Q_{\text{Si}}(T)$.

Список литературы

- [1] R.B. Fair. In: *"Impurity doping process in silicon"*, ed. by F.F.Y. Wang (N.Y., North Holland Publishing Co, 1981) p. 315.
- [2] D.A. Antoniadis, M. Rodoni, R.W. Dutton. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1939 (1979).
- [3] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. *Изв. вузов. Физика*, № 12, 97 (1990).
- [4] K. Yagi, K. Oyu, M. Tamura, T. Tokuyama. *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 275 (1979).
- [5] И.П. Базаров. *Термодинамика* (М., Высш. шк., 1983), с. 179.
- [6] А.В. Колосовский. *Обзоры по электрон. техн. Сер. Полупроводниковые приборы* (М., 1971) вып. 6(288).
- [7] А.А. Самарский. *Теория разностных схем* (М., Наука, 1977).
- [8] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах* (М., Энергоиздат, 1985).
- [9] C.P. Ho, J.D. Plummer, S.E. Hansen, R.W. Dutton. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-30**, 1438 (1983).
- [10] О.В. Александров, Н.В. Ашкинадзе, Р.З. Тумаров. *ФТТ*, **26**, 632 (1984).
- [11] E.A. Taft. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3476 (1989).
- [12] C.P. Ho, J.D. Plummer, J.D. Meindl, B.E. Deal. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 813 (1978).
- [13] K. Sakamoto, K. Nishi, F. Ichikawa, S. Ushio. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1553 (1987).
- [14] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. *ФТП*, **30**, 1570 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Nonequilibrium phosphorus segregation in a dioxide silicon–silicon system

O.V. Alexandrov*, N.N. Afonin

*Joint-Stock Company "Svetlana–Semiconductors",
191156 St. Petersburg, Russia
State Pedagogical University,
394043 Voronezh, Russia

Abstract The model has been developed for diffusion-segregation dopant redistribution in SiO₂–Si system at thermal silicon oxidation nonequilibrium character of the segregation on moving interface being taken into account. By a numerical analysis of experimental data were found the magnitude and a temperature dependence of phosphorus transport coefficient on SiO₂–Si interface.

E-mail: friend@vspu.ac.ru (Afonin)