

Обратная диффузия примеси по механизму вытеснения в процессе геттерирования

© О.В. Александров[¶], А.А. Криворучко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

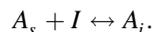
(Получена 23 октября 2006 г. Принята к печати 24 января 2007 г.)

Методом численного решения системы диффузионно-кинетических уравнений выполнен анализ обратной диффузии примеси по механизму вытеснения (kick-out) в процессе геттерирования. На примере примеси Au в кремнии изучено влияние степени геттерирования и плотности дислокаций на концентрационные профили примеси и собственных межузельных атомов. Показано, что обычно используемые приближения, основанные на решении уравнения диффузии для узельной примеси с эффективными коэффициентами диффузии, могут приводить к недооценке времени геттерирования. В отсутствие дислокаций это вызвано изменением выражения для эффективного коэффициента диффузии в случае геттерирования, а также с нарушением условия локального равновесия на фронте геттерирования. При высокой плотности дислокаций процесс понижения уровня концентрации примеси обусловлен кинетикой генерации собственных межузельных атомов на дислокациях, а не диффузией примеси.

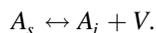
PACS: 61.72.Yx, 66.30.-h, 68.35.Fx, 81.65.Tx

1. Введение

1. Очистка полупроводниковых монокристаллов от загрязняющих примесей после выращивания и технологических обработок является важнейшей задачей производства современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, осуществляемой с помощью различных методов внешнего и внутреннего геттерирования [1–4]. В полупроводниковом монокристаллическом кремнии основными загрязняющими примесями являются *3d*- и *5d*-переходные металлы, часть из которых (Au, Pt, Zn, Ni) растворяются как в междоузлиях, так и в узлах кристаллической решетки. Эти примеси быстро диффундируют по междоузлиям и медленно по узлам, обмениваясь между двумя этими состояниями при посредстве собственных точечных дефектов (СТД) — собственных межузельных атомов (СМА) при диффузии по механизму вытеснения [5] или вакансий при диссоциативном механизме диффузии [6]. В основе диффузионного механизма вытеснения лежит квазихимическая реакция вытеснения узельного атома примеси (A_s) собственным межузельным атомом кремния (I) с образованием межузельного атома примеси (A_i):



В основе диссоциативного механизма диффузии лежит квазихимическая реакция диссоциации узельного атома примеси на межузельный атом примеси и вакансию (V):



В обоих этих механизмах образовавшиеся межузельные атомы примеси полагаются способными к самостоятельной диффузии в решетке полупроводника по прямому межузельному механизму (т.е. без посредства СТД) до

тех пор, пока не произойдут соответствующие обратные реакции с участием СТД и атом примеси не займет узел кристаллической решетки.

Диффузия примесей переходных металлов в кремнии изучалась в ряде работ с помощью различных экспериментальных методик, а также путем анализа аналитическими и численными методами [5,7–14]. Было установлено, что примеси Au, Pt и Zn диффундируют в кремнии по механизму вытеснения [5,8–10,12–14], а примесь Ni — по диссоциативному механизму [11]. В отсутствие внутренних стоков-источников СТД диффузия примеси контролируется в первом случае стоком на поверхность избыточных СМА, а во втором — поступлением вакансий с поверхности. При высокой плотности дислокаций диффузия в обоих случаях контролируется диффузией межузельного компонента примеси. Процессы генерации-рекомбинации СТД на внутренних стоках-источниках, а также на поверхности оказывают значительное влияние на диффузию примесей переходных металлов внутрь пластин (in-diffusion), поскольку влияют на концентрацию СТД, контролирующую обмен между узельными и межузельными состояниями примеси.

Значительно меньшее внимание уделялось обратной диффузии (out-diffusion) этих примесей, хотя она реализуется в практически важных процессах геттерирования загрязняющих примесей. Китагава, Хашимото и Йошида [12] численно и аналитически решали систему нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих поведение примеси, диффундирующей по механизму вытеснения. Эта система не содержала диффузионных членов, вследствие чего авторами были проанализированы только временные зависимости уровней концентрации узельной и межузельной компонент примеси, а также СМА как при насыщении образцов примесью, так и при отжиге. При этом контролирующими процесс являлись скорость захвата межузельных атомов

[¶] E-mail: Aleksandrov@svs.ru

кремния и примеси на дислокации, а также скорости прямой и обратной реакции вытеснения. Столвийк, Шустер и Хельдль [13] методом нейтронно-активационного анализа определяли профили при обратной диффузии Au в процессе отжига в вакууме бездислокационных образцов кремния, насыщенных этой примесью. Было показано, что профили имеют S-образный вид и могут быть описаны тем же аналитическим выражением, которое было получено Зеегером [14] для диффузии примеси по механизму вытеснения внутрь образца, но при другом значении эффективного коэффициента диффузии. Путем анализа экспериментальных профилей Au при его геттерировании в бездислокационном кремнии Броннер и Пламмер [15] пришли к выводу о преобладании механизма вытеснения над диссоциативным механизмом при обратной диффузии Au в кремнии. Они обратили внимание на то, что миграция Au определяется не собственным коэффициентом диффузии примеси, а реакцией Au с СМА. Чен и Шродер [16] построили аналитические решения уравнения диффузии по механизму вытеснения при различных временах, степени геттерирования и концентрации СМА в геттере. Они нашли качественное соответствие с экспериментальными профилями Au в бездислокационном кремнии после геттерирования, приводимыми в работе Броннера и Пламмера [15], что служит подтверждением доминирующей роли механизма вытеснения при обратной диффузии примеси Au. Такахаша, Морука и Йошида [17] проводили анализ диффузии примеси внутрь и наружу путем численного и приближенного решения уравнения для диффузии узельного компонента примеси. Это уравнение было получено ими из системы уравнений, описывающей диффузию примеси по механизму вытеснения, в предположении справедливости условия локального равновесия между узельными атомами примеси и СМА, а также в случае однородной по глубине неравновесной концентрации межзельных атомов примеси. В этом приближении авторами были рассчитаны профили распределения концентрации примеси по глубине при различных временах отжига и плотностях дислокаций. Из других примесей, диффундирующих в кремнии по механизму вытеснения, Коффа и др. [18] исследовали геттерирование примеси Pt. Геттерирование проводилось путем диффузии фосфора с обратной стороны кремниевых пластин, и его эффективность определялась посредством измерения времени жизни в зависимости от времени и температуры геттерирования, а также от исходного количества введенной примеси. В этой работе система уравнений, описывающих обратную диффузию примеси, не решалась, а время геттерирования сопоставлялось только с характеристическим временем прямой реакции вытеснения.

2. Диффузия примеси по механизму вытеснения происходит в общем случае в двух состояниях — по узлам и по междоузлиям с обменом между ними, который осуществляется при посредстве СМА в соответствии с

квазихимической реакцией вытеснения



где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно. В процессе внешнего геттерирования происходит диффузия загрязняющей примеси из пластины наружу во внешний геттер. В первую очередь покидают пластину подвижные межузельные атомы примеси A_i , что в соответствии с реакцией (1) приводит к обеднению пластины собственными межузельными атомами. При наличии в объеме кристалла дефектов, например дислокаций, убыль СМА полностью или частично компенсируется генерацией СМА на внутренних источниках. При отсутствии объемных дефектов источником СМА становится поверхность. Полная система диффузионно-кинетических уравнений, описывающая диффузию примеси по механизму вытеснения с учетом генерации-рекомбинации СМА на объемных источниках, имеет вид [5,7]

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + k_1 C_s C_I - k_2 C_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_1 C_s C_I + k_2 C_i, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_1 C_s C_I + k_2 C_i + k_I (C_I^* - C_I), \quad (4)$$

где x — глубина, отсчитываемая от поверхности пластины (границы с геттером); t — время; C_i и C_s — концентрации межузельных и узельных атомов примеси соответственно; C_I и C_I^* — текущая и термически равновесная концентрации СМА; D_i и D_I — коэффициенты диффузии межузельных атомов примеси и кремния соответственно; k_I — скорость генерации-рекомбинации СМА на объемных дефектах для дислокаций с плотностью N_d : $k_I \approx D_I N_d$ [10]. Коэффициент диффузии примеси по узлам D_s обычно значительно меньше, чем коэффициенты диффузии примесных и собственных атомов по междоузлиям ($D_s \ll D_i, D_I$), поэтому соответствующий диффузионный член для узельной примеси в уравнении (3) отсутствует. Константы скоростей прямой и обратной реакции (1) k_1 и k_2 связаны соотношением

$$k_2 = k_1 C_I^* C_s^* / C_i^*, \quad (5)$$

где C_s^* и C_i^* — равновесные концентрации (растворимости) узельной и межузельной компонент примеси соответственно.

При определенных условиях система (2)–(4) может быть существенно упрощена. В случае низкой плотности дислокаций или их отсутствия эти условия при диффузии с поверхности состоят в следующем [5,7].

1) Большая величина коэффициента диффузии межузельных атомов примеси, такая, что по всей толщине

пластины быстро устанавливается их однородное распределение:

$$C_i(x, t) = C_i^*. \quad (6)$$

2) Высокие скорости прямой и обратной реакций (1), что равносильно условию быстрого установления локального равновесия между компонентами, так что справедливо соотношение

$$\frac{C_i}{C_s C_I} = \frac{C_i^*}{C_s^* C_I^*}. \quad (7)$$

3) Выполняется неравенство

$$C_s \gg \sqrt{C_s^* C_I^*}.$$

В этом случае, как показано в [5,7], система (2)–(4) может быть сведена к одному уравнению диффузии для узельного компонента примеси

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \quad (8)$$

с эффективным коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации узельной примеси:

$$D_{\text{eff}} = \frac{C_s^* C_I^*}{C_s^2} D_I. \quad (9)$$

Как видно из (9), в случае низкой плотности дислокаций или их отсутствия диффузия примеси контролируется диффузией СМА.

В случае высокой плотности дислокаций также используется условие локального равновесия (7) и предполагается, что во всем объеме образца мгновенно устанавливается равновесная концентрация СМА, $C_I(x, t) = C_I^*$. Тогда, как показано в [5,7], система (2)–(4) сводится к уравнению (8) с независимым от концентрации примеси эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{\text{eff}} = \frac{C_i^*}{C_i^* + C_s^*} D_i. \quad (10)$$

Как видно из (10), в случае высокой плотности дислокаций диффузия примеси контролируется диффузией межузельных атомов примеси.

Цель данной работы — анализ обратной диффузии примеси по механизму вытеснения в процессе внешнего геттерирования и влияния на нее плотности дислокаций на основе численного решения полной системы диффузионно-кинетических уравнений (2)–(4).

2. Методика анализа

При анализе обратной диффузии в процессе одностороннего внешнего геттерирования считалось, что до начала геттерирования примесь распределена однородно по всей толщине пластины и концентрации узельной и

межузельной примеси соответствуют равновесной концентрации (предельной растворимости) при температуре геттерирования:

$$C_s(x, 0) = C_{s0} = C_s^*, \quad C_i(x, 0) = C_{i0} = C_i^*.$$

Начальная концентрация СМА также соответствует термически равновесному значению при температуре геттерирования:

$$C_I(x, 0) = C_I^*. \quad (12)$$

Предполагалось, что концентрация СМА на поверхности $x = 0$ поддерживается постоянной и равной термически равновесному значению в течение всего времени процесса:

$$C_I(0, t) = C_I^*. \quad (13)$$

В результате геттерирования концентрация межузельной примеси на поверхности (на границе с геттером) уменьшается в g раз:

$$C_i(0, t) = \frac{C_{i0}}{g}, \quad (14)$$

где g — степень геттерирования, связанная с коэффициентом сегрегации примеси на границе пластины с геттером k_s , а также соотношением толщины пластины L и слоя геттера l соотношением: $g = k_s l/L$. На обратной стороне образца ($x = L$) предполагаются условия отражения (непроницаемая граница) как для межузельной примеси, так и для СМА:

$$\frac{\partial C_i(L, t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_I(L, t)}{\partial x} = 0. \quad (15)$$

Условия (15) аналогичны условиям в середине симметричной пластины удвоенной толщины.

Система уравнений (2)–(4) с начальными условиями (11), (12) и граничными условиями (13)–(15), а также уравнение диффузии (8) с эффективными коэффициентами диффузии (9) или (10) решались численно методом конечных разностей по неявной схеме, представленной в работе [19].

Отметим, что численное решение системы диффузионно-кинетических уравнений (2)–(4) свободно от приближений, используемых при выводе уравнения диффузии (8), и являлось в данной работе основным. Анализ обратной диффузии проводился на примере примеси Au в Si, параметры для которой взяты из работы [9]:

$$\begin{aligned} C_s^* [\text{см}^{-3}] &= 3.28 \cdot 10^{23} \exp(-1.860/k_B T), \\ C_i^* [\text{см}^{-3}] &= 1.45 \cdot 10^{21} \exp(-1.729/k_B T), \\ D_i [\text{см}^2/\text{с}] &= 9.31 \cdot 10^{-4} \exp(-0.261/k_B T), \\ k_2 [\text{с}^{-1}] &= 1.00 \cdot 10^{22} \exp(-5.000/k_B T), \\ C_I^* [\text{см}^{-3}] &= 1.94 \cdot 10^{27} \exp(-3.835/k_B T), \\ D_I [\text{см}^2/\text{с}] &= 2.58 \cdot 10^{-2} \exp(-0.965/k_B T). \end{aligned}$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Константа скорости прямой реакции k_1 определяется из соотношения (5). Толщина образца L принималась равной 100 мкм.

3. Результаты анализа

В самом начале геттерирования за весьма короткое время $t \approx L^2/D_i$ ($t \approx 2$ с при 800°C) по всему образцу устанавливается однородное распределение межузельных атомов Au с концентрацией, соответствующей заданной на поверхности:

$$C_i(x, t) = C_i(0, t) = C_i^*/g$$

$C_i = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при $T = 800^\circ\text{C}$, $g = 100$. За это же время t устанавливается и однородное распределение концентрации СМА на уровне $C_I(x, t) = C_I^*/g$. Концентрация узельной примеси на поверхности падает от начальной величины $C_{s0} = C_s^*$ до конечной C_s^*/g значительно медленнее — за характеристическое время $t = 1/k_1 C_I^* = 1.6 \cdot 10^3$ с при 800°C .

Профили распределения концентрации узельных атомов Au (рис. 1, а) имеют S-образный вид. Со временем ширина очищенной от примеси области увеличивается. Область с максимальным градиентом концентрации примеси — фронт геттерирования — продвигается в глубь образца по закону $x \propto \sqrt{t}$ (при $t > 10$ ч). Концентрация СМА в глубине образца в g раз меньше поверхностной, а профили СМА (рис. 1, б) по форме примерно обратны

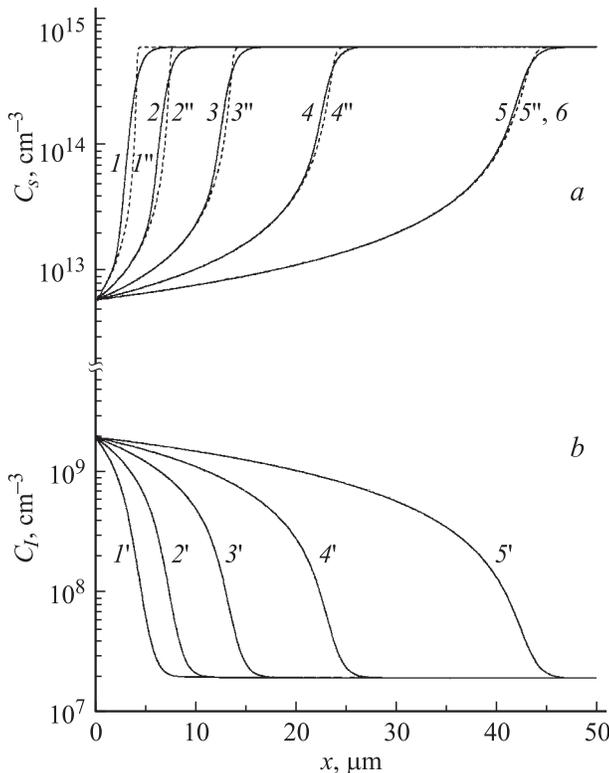


Рис. 1. Профили концентрации узельной примеси (а) C_s и собственных межузельных атомов C_I (б) по глубине образца без дислокаций после геттерирования при $T = 800^\circ\text{C}$, $g = 100$ и времени t , ч: 1, 1', 1'', 6 — 10; 2, 2', 2'' — 30; 3, 3', 3'' — 100; 4, 4', 4'' — 300; 5, 5', 5'' — 1000. Штриховые линии 1''–5'', 6 — решения уравнения (8) при $D_{\text{эфф}}$: 6 — из соотношения (9), 1''–5'' из (19).

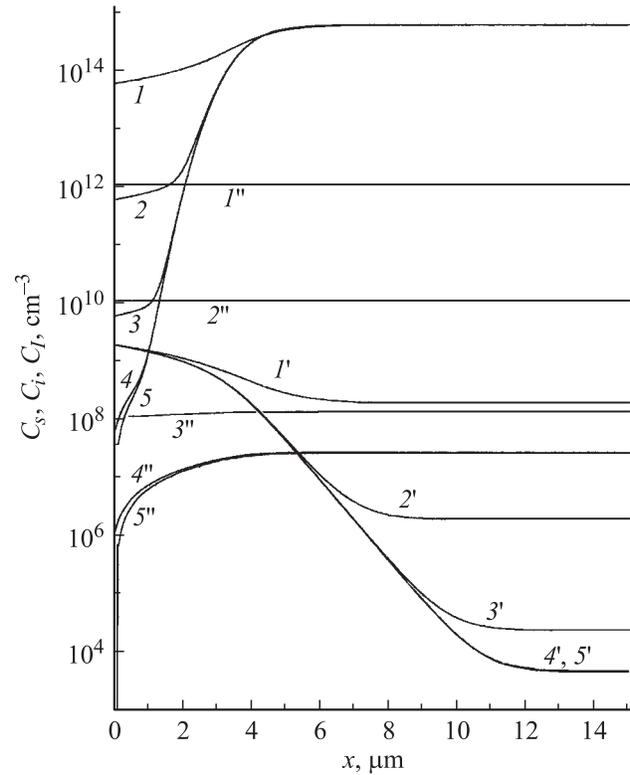


Рис. 2. Влияние степени геттерирования g на профили концентрации узельной примеси C_s (1–5), собственных межузельных атомов C_I (1'–5') и межузельных атомов примеси C_i (1''–5'') в образце без дислокаций. Условия геттерирования — g : 1, 1', 1'' — 10; 2, 2', 2'' — 10^3 ; 3, 3', 3'' — 10^5 ; 4, 4', 4'' — 10^7 ; 5, 5', 5'' — ∞ ($C_i(0, t) = 0$); $T = 800^\circ\text{C}$, $t = 10$ ч.

профилям узельной примеси и тоже имеют фронт, продвигающийся в глубь образца.

Увеличение степени геттерирования g (рис. 2) приводит к понижению уровня концентрации узельной примеси C_s перед фронтом геттерирования в g раз (кривые 1–3). Уровни концентрации СМА C_I (кривые 1'–3') и межузельных атомов примеси C_i (кривые 1''–3'') понижаются пропорционально увеличению g . При дальнейшем увеличении g понижение этих уровней замедляется, а при $g = 10^7$ (кривые 4, 4', 4'') и более вплоть до $g = \infty$, $C_i(0, t) = 0$ (кривые 5, 5', 5'') совсем прекращается. Распределение концентрации межузельных атомов примеси по глубине при всех значениях $g < 1$ имеет неоднородность перед фронтом геттерирования, видную в логарифмическом масштабе на кривых 4'', 5''. Неоднородность распределения обеспечивает градиент концентрации, необходимый для диффузии межузельных атомов примеси к поверхности образца.

Влияние дислокаций на профили концентрации узельной примеси (рис. 3) становится заметным при плотности $N_d > 10^6 \text{ см}^{-2}$ (при $t = 10$ ч). При увеличении плотности дислокаций (кривые 1–4) профили концентрации узельной примеси сдвигаются в глубь образца, становясь

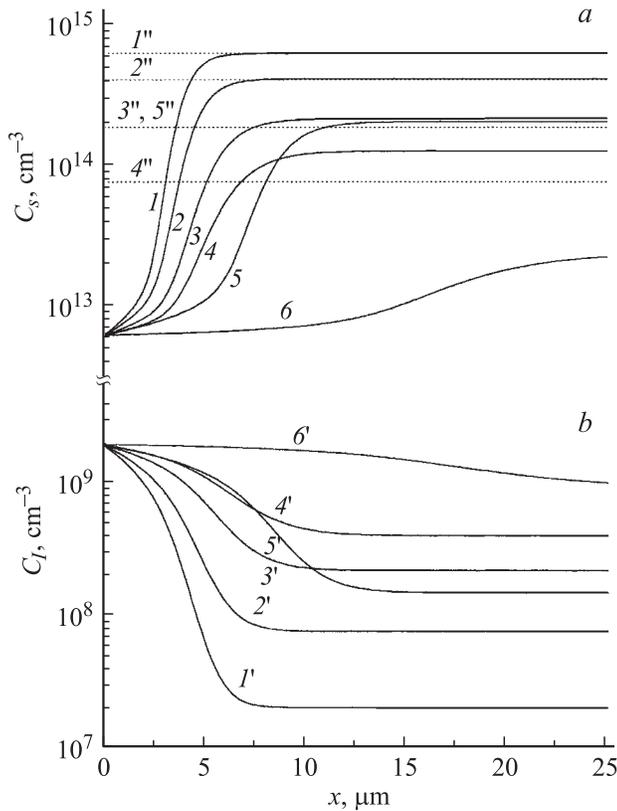


Рис. 3. Влияние плотности дислокаций на профили концентрации узельной примеси C_s (a) и собственных межзельных атомов C_I (b). Плотность дислокаций N_d , см^{-2} : 1, 1', 1'' — 0; 2, 2', 2'', 5, 5', 5'', 6, 6' — $4 \cdot 10^6$; 3, 3', 3'' — $8 \cdot 10^6$; 4, 4', 4'' — 10^7 . Условия геттерирования: t , ч: 1, 1', 1'' ÷ 4, 4', 4'' — 10; 5, 5', 5'' — 20; 6, 6' — 30. $T = 800^\circ\text{C}$, $g = 100$. Штриховые линии 1''–5'' — уровни $C_s(t)$, рассчитанные по соотношению (20).

более пологими. При этом в глубине образца уровень концентрации узельной примеси понижается. Уровень концентрации СМА в глубине образца с увеличением плотности дислокаций (кривые 1'–4'), наоборот, повышается. При увеличении времени геттерирования уровень концентрации узельной примеси в глубине образца (кривые 2, 5, 6) понижается, а уровень концентрации СМА (кривые 2', 5', 6') повышается, стремясь к заданной на поверхности термически равновесной концентрации $C_I(0, t) = C_I^*$. Концентрация межзельных атомов примеси однородна и соответствует уровню, заданному поверхностной концентрацией $C_i(x, t) = C_i^*/g$.

4. Обсуждение результатов

При низкой плотности дислокаций или их отсутствии система (2)–(4) при определенных допущениях (см. выше) была сведена авторами [5,7] к уравнению (8) с эффективным коэффициентом диффузии вида (9). Численное решение уравнения (8) совпадает с аналитическим, приведенным в работе [14], а также в моно-

графии [20] для случая концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии вида $D \propto 1/C_s^2$, и позволяет объяснить S-образный вид профилей при обратной диффузии.

Как видно из рис. 1, решение уравнения диффузии (8) с величиной D_{eff} заданной (9), при сохранении S-образной формы профиля и корневого закона распространения фронта геттерирования ($x \propto \sqrt{t}$) дает значительно более глубокие профили примеси, чем при численном решении системы (2)–(4) (ср. кривые 6 и 1 на рис. 1).

Этот результат связан с тем, что выражение (9) для эффективного коэффициента диффузии D_{eff} выводилось в [5,7] для случая диффузии примеси внутрь пластины при условии насыщения образца межзельной примесью до предельной растворимости $C_i(x, t) = C_i(0, t) = C_i^*$. В случае же обратной диффузии при большом коэффициенте диффузии межзельных атомов примеси ($D_i = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 800°C) по всей толщине образца за весьма короткое время ($t_i \approx L^2/D_i \approx 2 \text{ с}$) устанавливается однородное распределение межзельных атомов примеси с концентрацией (14): $C_i(x, t) = C_i(0, t) = C_{i0}/g$. В этом случае, как показано далее, выражение для D_{eff} принимает вид, отличный от (9). При выполнении условия локального равновесия (7) система (2)–(4) сводится к системе уравнений:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} + \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} + k_I (C_I^* - C_I). \quad (17)$$

При $C_i(x, t) \approx C_{i0}/g$ и $k_I = 0$ из (16), (17) при использовании условия (7) получаем

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{C_i^* C_s^2}{C_{i0} C_I^* C_s^* + C_i^* C_s^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_{i0} C_I^* C_s^* D_I \partial C_s}{g C_I^* C_s^2 \partial x} \right). \quad (18)$$

При выполнении условия (3) $C_s \gg \sqrt{C_s^* C_I^*}$, и учитывая, что в рассматриваемом случае $C_i^* \gg C_{i0}/g$, из (18) получаем уравнение для узельного компонента примеси вида (8) с эффективным коэффициентом диффузии:

$$D_{\text{eff}} = \frac{C_{i0} C_I^* C_s^*}{g C_I^* C_s^2} D_I. \quad (19)$$

Таким образом, по сравнению с диффузией внутрь образца (in-diffusion) в режиме насыщения примесью до предельной растворимости, в случае обратной диффузии (out-diffusion) имеет место уменьшение эффективного коэффициента диффузии в $g C_I^*/C_{i0}$ раз (в нашем случае при $C_{i0} = C_i^*$ в g раз). Как и при диффузии внутрь, в образце без дислокаций перемещение фронта при обратной диффузии контролируется диффузией СМА. Как видно из рис. 1 (кривые 1''–5''), решение уравнения (8) с эффективным коэффициентом диффузии вида (19) удовлетворительно совпадает с решением системы

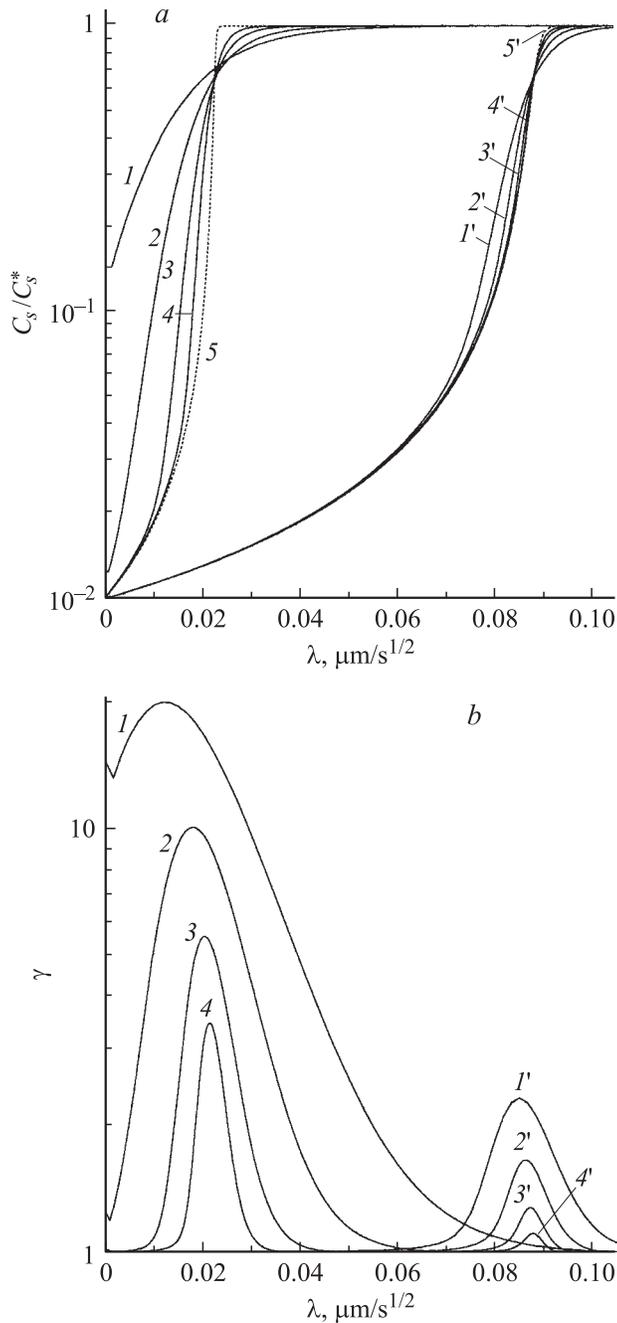


Рис. 4. Профили распределения концентрации узельной примеси C_s/C_s^* (a) и степень неравновесности γ (b) в образце без дислокаций. Условия геттерирования: $g = 100$; $\lambda = x/\sqrt{t}$; T , °C: 1-5 — 800; 1'-5' — 900; t , ч: 1, 1' — 1; 2, 2' — 3; 3, 3' — 10; 4, 4' — 30. Штриховые линии 5 и 5' — решения уравнения диффузии (8) с $D_{\text{эф}}$ по соотношению (19) при $T = 800^\circ\text{C}$, $g = 100$.

(2)–(4) (ср. кривые 1''–5'' и 1–5), однако при малых временах имеется заметное отличие в форме профилей.

Для выяснения причины отличия формы профилей на рис. 4, a были построены распределения концентрации узельного компонента примеси в масштабе $C_s(\lambda)$, где $\lambda = x/\sqrt{t}$, при температурах 800 и 900°C с разными

временами геттерирования (кривые 1–5 и 1'–5' соответственно). Как видно из рисунка, решения системы (2)–(4) (кривые 1–4, 1'–4') в отличие от решений уравнения диффузии (8) с $D_{\text{эф}}$ (19) (кривые 5, 5') не укладываются на одну кривую $C_s(\lambda)$, что свидетельствует о нарушении условия локального равновесия (7). На рис. 4, b в том же масштабе по оси абсцисс построена степень неравновесности, определенная как отношение $\gamma = (C_i/C_s^*C_I^*)/(C_i/C_sC_I) = k/(C_i/C_sC_I)$, где k — константа равновесия реакции (1) $k = k_1/k_2$. Как видно из рисунка, условие равновесия ($\gamma = 1$) нарушается в области фронта геттерирования. С увеличением времени и температуры степень неравновесности в области фронта геттерирования, а также ширина области неравновесности уменьшаются, профили примеси приближаются к соответствующему решению уравнения диффузии (рис. 4, a, кривые 5, 5').

Нарушение локального равновесия связано с протеканием на фронте геттерирования реакции (1) между межузельными атомами примеси и поступающими с поверхности СМА. В результате реакции образуются подвижные межузельные атомы примеси, избыток которых быстро стекает на поверхность. Со временем скорость продвижения фронта геттерирования, контролируемая диффузией СМА с поверхности, падает ($v \propto 1/\sqrt{t}$), соответственно уменьшаются скорость прямой реакции (1) и степень неравновесности. При повышении температуры те же процессы происходят быстрее вследствие увеличения и скорости диффузии СМА, и скорости реакции (1) в прямом направлении. Отметим, что отклонение профилей $C_s(\lambda)$ от решения уравнения диффузии (9) (кривые 5, 5' на рис. 4, a) указывает на отклонение кинетики продвижения фронта геттерирования от корневой временной зависимости, что проявляется наиболее сильно при малых временах геттерирования (при больших γ).

С увеличением степени геттерирования степень неравновесности в области фронта геттерирования возрастает, что связано с уменьшением уровня концентрации межузельных атомов примеси в области фронта геттерирования. При достаточно больших g , когда уровень концентрации межузельных атомов примеси перестает понижаться (см. разд. 3), степень неравновесности достигает своего максимального значения ($\gamma_{\text{max}} \approx 10^4$ при $T = 800^\circ\text{C}$, $t = 10$ ч и $\gamma_{\text{max}} \approx 6 \cdot 10^2$ при $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч при $g \geq 10^7$), после чего перестает изменяться. Положение фронта геттерирования при увеличении g не меняется (см. рис. 2), поскольку контролируется диффузией СМА с поверхности.

При наличии дислокаций СМА образуются не только на поверхности, но и на внутренних источниках со скоростью, описываемой членом $k_I(C_I^* - C_I)$ в правой части уравнения (4). В этом случае при увеличении плотности дислокаций происходит, во-первых, некоторое увеличение скорости продвижения фронта геттерирования и, во-вторых, снижение уровня концентрации узельных атомов примеси в глубине образца (рис. 3). И то и другое

связано с тем, что дислокации являются дополнительными источниками СМА, в результате чего поднимается уровень концентрации СМА во всем объеме образца (рис. 3, кривые 1'–5'). Увеличение концентрации СМА приводит к увеличению скорости прямой реакции (1) на фронте геттерирования и соответственно скорости его продвижения. Подъем уровня концентрации СМА в глубине образца приводит в соответствии с реакцией (1) к понижению уровня концентрации узельных атомов примеси.

Кинетику изменения уровня концентрации узельных атомов примеси в глубине образца можно получить из решения системы (2)–(4) при $C_I(x) = \text{const}$ и выполнении условия $\frac{\partial C_I}{\partial t} \ll \frac{\partial C_s}{\partial t}$. Подставляя (3) в (4) и пренебрегая членом $D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2}$, имеем

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_I(C_I^* - C_I),$$

откуда при $C_I \ll C_I^*$ получаем

$$C_s(t) = C_{s0} - k_I C_I^* t. \quad (20)$$

Как видно из рис. 3, расчет по соотношению (20) удовлетворительно описывает падение уровня C_s при невысоких плотностях дислокаций (кривые 2, 2'' и 3, 3'') и небольших временах геттерирования (кривые 2, 2'' и 5, 5''). Из сравнения кинетики, рассчитанной по соотношению (20), с численным решением системы (2)–(4) можно получить условие $N_d t < 0.9 C_{s0} / C_I^* D_I$, когда отклонение составляет не более 10%. Минимальная плотность дислокаций, приводящая к понижению уровня C_s на 10% по сравнению с бездислокационным образом, может быть оценена из (20),

$$N_{d \min} \approx 0.1 C_{s0} / C_I^* D_I t, \quad (21)$$

и составляет величину $N_{d \min} \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$ при $T = 800^\circ \text{C}$, $t = 10 \text{ ч}$. При плотности дислокаций, превышающей $N_{d \min}$, изменение уровня концентрации примеси в образце контролируется не диффузией примеси, а кинетикой генерации СМА на дислокациях.

5. Заключение

Методом численного решения системы диффузионно-кинетических уравнений выполнен анализ обратной диффузии примеси по механизму вытеснения (kick-out) в процессе геттерирования. На примере примеси Au в кремнии изучено влияние времени и степени геттерирования, а также плотности дислокаций на профили распределения примеси и СМА. Показано, что приближения, обычно используемые для анализа диффузии примеси по механизму вытеснения, основанные на решении уравнения диффузии (8) с эффективными коэффициентами диффузии вида (9) в отсутствие дислокаций и вида

(10) при высокой плотности дислокаций, могут приводить к значительной недооценке времени геттерирования. В отсутствие дислокаций это связано с изменением выражения для эффективного коэффициента диффузии в случае геттерирования (см. выражение (19)). Кроме того, при пониженных температурах в области фронта геттерирования имеет место нарушение локального равновесия, которое приводит к изменению формы концентрационных профилей примеси и к отклонению кинетики продвижения фронта геттерирования от корневой временной зависимости. При наличии дислокаций с плотностью выше минимальной $N_{d \min}$ (21) понижение уровня концентрации примеси в образце контролируется не диффузией примеси, а кинетикой генерации СМА на дислокациях.

Список литературы

- [1] В.А. Перевошиков, В.Д. Скупов. *Геттерирование примесей и дефектов в полупроводниках* (Н.Новгород, 2002).
- [2] А.А. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber. *Appl. Phys. A*, **70**, 489 (2000).
- [3] J.S. Kang, D.K. Schroder. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2974 (1989).
- [4] Г.З. Немцев, А.И. Пекарев, Ю.Д. Чистяков, А.Н. Бурмистров. *Зарубеж. электрон. техн.*, № 11 (245), 3 (1981).
- [5] U. Gösele, W. Frank, A. Seeger. *Appl. Phys.*, **23**(1), 361 (1980).
- [6] F.C. Frank, D. Turnbull. *Phys. Rev.*, **104**(3), 617 (1956).
- [7] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger. In: *Diffusion in crystalline solids*, ed. by G.E. Murch, A.S. Nowick et al. (Academic Press, 1984) p. 63.
- [8] N.A. Stolwijk, J. Hölzl, W. Frank, E.R. Weber, H. Mehrer. *Appl. Phys. A*, **39**(1), 37 (1986).
- [9] H. Zimmermann, H. Ryssel. *Appl. Phys. A*, **55**(2), 121 (1992).
- [10] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. *Phys. Rev.*, **52**(23), 16 542 (1995).
- [11] H. Kitagawa, H. Hashimoto, M. Yushida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(2), 276 (1982).
- [12] H. Kitagawa, K. Hashimoto, M. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(3), 446 (1982).
- [13] N.A. Stolwijk, B. Schuster, J. Hölzl. *Appl. Phys. A*, **33**(2), 133 (1984).
- [14] A. Seeger. *Phys. Status Solidi A*, **61**(2), 521 (1980).
- [15] G.B. Bronner, J.D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, **61**(10), 5286 (1987).
- [16] C.S. Chen, D.K. Schroder. *J. Appl. Phys.*, **71**(12), 5858 (1992).
- [17] M. Takahashi, M. Morooka, M. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(4), 1134 (1992).
- [18] S. Coffa, G. Franco, C.M. Camalleri, A. Giraffa. *J. Appl. Phys.*, **80**(1), 161 (1996).
- [19] А.А. Самарский. *Теория разностных схем* (М., Наука, 1977).
- [20] Р.Ш. Малкович. *Математика диффузии в полупроводниках* (СПб., Наука, 1999).

Редактор Т.А. Полянская

Out-diffusion of impurity via the kick-out mechanism during the gettering

O.V. Aleksandrov, A.A. Krivoruchko

St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract By numerical solution of the diffusion-kinetic equations system the out-diffusion by the kick-out mechanism during the gettering had been analysed. On an example of impurity Au in silicon the influence of a gettering degree and dislocation densities on concentration profiles of impurity and self-interstitial atoms was investigated. It is shown, that the usually used approximations based on a solution of a diffusion equation for substitutional impurity with effective diffusivities, can evoke the underestimation of gettering time. In an absence of dislocations it is caused by modification of the expression for effective diffusivity in the case of gettering, and also with violation of a local equilibrium condition on the front of gettering. At a high dislocation densities the process of impurity concentration level lowering is caused by kinetics of self-interstitial atoms generation on dislocations, instead of impurity diffusion.