

МОДЕЛЬ НАКОПЛЕНИЯ ФОСФОРА В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЯ

© О.В.Александров, Н.Н.Афонин

Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия
(Получена 17 января 1995 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Разработана количественная модель процесса накопления фосфора в приповерхностной области кремния при термоотжиге. Модель учитывает миграцию подвижных диффузионных компонент (вакансий и E -центров) к поверхности под действием поверхностного потенциала и комплексообразование при высокой концентрации примеси. Модель количественно описывает экспериментальную зависимость относительной высоты приповерхностного пика концентрации от объемной концентрации примеси.

Исследования перераспределения фосфора при термическом окислении сильно легированного кремния показали, что наряду с обычным накоплением, вызванным диффузионно-сегрегационным перераспределением, у границы раздела SiO_2 -Si со стороны кремния наблюдается тонкий, менее 100 нм, слой с повышенным содержанием примеси [1-7]. Подобное накопление с образованием приповерхностного пика концентрации (ППК) сохраняется и при следующем за окислением отжиге в инертной среде [3]. Нами было показано, что образование ППК происходит и при однократном отжиге легированных образцов в инертной среде [6,7]. Не являясь результатом перераспределения примеси на движущейся границе раздела SiO_2 -Si, явление не может быть объяснено в рамках диффузионно-сегрегационной модели, основанной на использовании уравнения Фика [4,7].

Методами электронной оже-спектрометрии и вторично-ионной масс-спектрометрии установлены основные закономерности проявления ППК фосфора в зависимости от уровня легирования [4], температуры и среды отжига [6]. Появление ППК фосфора объясняли накоплением на границе раздела малоподвижных примесно-вакансионных комплексов P_2V , где V -вакансия [3,4], образованием на поверхности кремния фазы соединения SiP или SiP_xO_y [2,3], связыванием примеси на дефектах упаковки, возникающих при окислении [1], релаксацией на атомах примеси напряженных связей Si-O в переходном слое у границы раздела SiO_2 -Si [5]. Отметим, однако, что эти объяснения носят

качественный характер и критикуются в работах [3,5]. Количественной модели образования ППК в литературе предложено не было.

Цель настоящей работы — разработка количественной модели накопления фосфора в приповерхностной области кремния при термообработках.

Общим в экспериментальных данных, полученных в [1-7], является то, что граница раздела служит местом накопления или стоком для атомов фосфора в процессе как окисления, так и отжига в нейтральной среде. Возникновение ППК не связано ни с движением границы раздела $\text{SiO}_2\text{-Si}$, ни с самим процессом окисления. Естественно предположить, что явление связано со свойством самой поверхности кремния, вследствие которого свободная энергия атомов фосфора на поверхности оказывается ниже, чем в объеме, что связано, по-видимому, с возможностью релаксации на атомах примеси напряженных и оборванных связей как на поверхности кремния, так и на границе раздела с оксидом. Явление может быть учтено введением в рассмотрение поверхностного потенциала, как это сделано, например, в работе [8] для учета взаимодействия вакансий с поверхностью.

Концентрация фосфора в ППК достаточно велика (порядка $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), поэтому часть примеси в таком ППК, благодаря явлению комплексообразования должна находиться в электрически неактивной форме в виде комплексов Si_lP_m [9]. Полагаем, что для фосфора в кремнии при высоких концентрациях преобладает вакансионный механизм диффузии с образованием пар фосфор-вакансия [10,11].

В связи с вышесказанным представляются оправданными следующие основные положения модели образования ППК фосфора: 1) в приповерхностной области кремния свободная энергия подвижных дефектов — нейтральных E -центров и отрицательно заряженных вакансий V^- — имеет минимум, что при отжигах вызывает направленный поток этих дефектов из объема к поверхности. Особое свойство поверхности учитывается введением потенциала вида: $\varphi = -A/(x + x_m)$, где x — координата, отсчитываемая от поверхности кремния, A и x_m — параметры; 2) при высокой концентрации электрически активного Р в Si, близкой к пределу растворимости в твердой фазе $C_{1s} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, часть фосфора, накапливаемого в приповерхностной области, связывается в многочастичные электрически неактивные неподвижные комплексы вида Si_lP_m .

Объем кремния будем рассматривать как бесконечный источник для всех компонентов рассматриваемого ансамбля точечных дефектов. Распределения концентраций примеси фосфора, E -центров и вакансий V^- в глубине образца в начальный момент времени полагаются однородными и равновесными. Под действием притягивающего поверхностного потенциала подвижные вакансии V^- и E -центры мигрируют из объема к поверхности, обогащая приповерхностную область. Образовавшиеся при распаде E -центров свободные вакансии V^- частично образуют со свободными атомами фосфора новые E -центры, а частично поглощаются конкурирующими стоками (поверхность кремния, дислокации, атомы кислорода и т. п.). В результате распада пришедших из объема неравновесных E -центров в приповерхностной области

времени возрастает концентрация ионов фосфора P^+ , образуя приповерхностный пик концентрации.

Эта качественная картина описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial [P^+]}{\partial t} = k_2[E] - k_1[V^-][P^+], \quad (1)$$

$$\frac{\partial [E]}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 [E]}{\partial x^2} - k_2[E] + k_1[V^-][P^+] + \frac{D_e}{\varphi_t} \frac{d}{dx} \left([E] \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [V^-]}{\partial t} = & D_v \frac{\partial^2 [V^-]}{\partial x^2} + k_2[E] - k_1[V^-][P^+] + \\ & + \frac{D_v}{\varphi_t} \frac{d}{dx} \left([V^-] \frac{d\varphi}{dx} \right) - k_v ([V^-] - [V^-]_0), \end{aligned} \quad (3)$$

где $[P^+]$, $[E]$, $[V^-]$ — концентрации ионизированного фосфора, E -центров и отрицательно заряженных вакансий соответственно, D_e и D_v коэффициенты диффузии E -центров и вакансий соответственно, k_1 и k_2 — константы прямой и обратной скоростей реакции образования E -центров:



$$k_1 = (12\nu/C_s) \exp(-E_{mv}/kT), \quad k_2 = 3\nu \exp[-(E_{mv} + E_b)/kT],$$

C_s — концентрация собственных атомов в кремниевой матрице, $C_s = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, ν — частота колебаний атомов в решетке Si, $\nu = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, E_{mv} — энергия миграции вакансии, E_b — энергия связи E -центра, k_v — константа скорости ухода вакансий на стоки, $[V^-]_0$ — термически равновесная концентрация вакансий в объеме кремния, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, t — время. Уравнения (1-3) дополнялись уравнением связи полной $[P]_t$ и электрически активной $[P^+]$ концентрации фосфата [9]:

$$[P]_t = [P^+] \left[1 + \sum_{m \geq 2} \frac{[P^+]^{m-1}}{C_m} \right], \quad (5)$$

где C_m — аппроксимационные коэффициенты, имеющие размерность концентрации.

Исходные уровни концентрации E -центров $[E]_0$ и вакансий $[V^-]_0$ при известной концентрации электрически активного фосфора $[P^+]_0$ рассчитывались при условии локального равновесия в системе $P^+ - V^- - E$ (т.е. $k_1[P^+][V^-] = k_2[E]$) с учетом того, что $D_i[P^+] = D_e[E]$:

$$[E]_0 = k_1[P^+]_0[V^-]_0/k_2, \quad [V^-]_0 = D_i n k_2 / (D_e k_1 n_i),$$

где D_i — коэффициент диффузии фосфора в условиях низкой концентрации примеси [12], n и n_i — концентрация основных и собственных носителей заряда при температуре отжига.

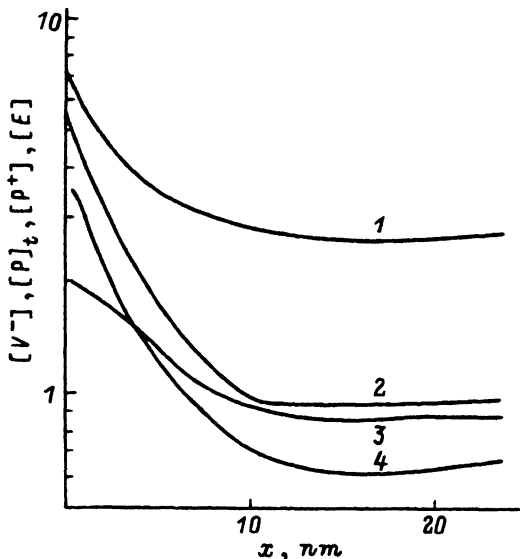


Рис. 1. Распределения концентрации компонентов диффузионного ансамбля по глубине кремния. Температура отжига 900°C , время 200 мин. Кривые соответствуют распределению концентрации дефектов: 1 — $[V^-]$, 2 — $[P]_t$, 3 — $[P^+]$, 4 — $[E]$; цифры на оси ординат соответствуют см^{-3} при умножении на следующие коэффициенты для кривых 1 — 10^7 , 2, 3 — 10^{20} , 4 — 10^{12} .

Поскольку ППК образуется при отжиге как в окислительной, так и в инертной средах, без ограничения общности рассматриваем задачу с неподвижными границами. На поверхности кремния при $x = 0$ для E^- -центров и вакансий полагались условия отражения

$$D_e \frac{\partial [E]}{\partial x} + D_e [E] \frac{1}{\varphi_t} \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad (6)$$

$$D_v \frac{\partial [V^-]}{\partial x} + D_v [V^-] \frac{1}{\varphi_t} \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad (7)$$

где φ_t — тепловой потенциал ($\varphi_t = kT/q$), q — заряд электрона.

Численное решение системы (1)–(3) осуществлялось на компьютере. Алгоритм решения состоял в интегрировании уравнения для электрически активной концентрации фосфора (1) явным методом с нахождением на каждом временном шаге интегрирования стационарного совместного решения уравнений (2), (3) и расчетом перехода части примеси в неактивное состояние в соответствии с соотношением (5). Стационарное решение подсистемы (2)–(3) находилось итерационным методом, причем каждое из уравнений (2) и (3) интегрировалось численно с помощью разностных схем методом факторизации [13].

Полученные в результате моделирования концентрационные распределения по глубине кремния полной концентрации фосфора $[P]_t$, концентраций электрически активного фосфора $[P^+]$, E^- -центров и вакансий V^- представлены на рис. 1. Эти распределения получены при следующих входящих в систему параметрах поверхностного потенциала: $A = 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{см}$, $x_m = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и параметрах ансамбля точечных

дефектов: $E_b = 1.87 \text{ эВ}$ [10], $E_{mv} = 0.26 \text{ эВ}$ [10], $k_v = 10^9 \text{ с}^{-1}$. Значения коэффициентов диффузии E -центров и вакансий $D_e = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_v = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ взяты из работы [10] для температуры 900°C . Как видно из рис. 1, все компоненты диффузионного ансамбля накапливаются вблизи поверхности кремния с превышением над равновесной концентрацией в объеме в 2.5–6 раз. Область локализации составляет $d \approx 10 \text{ нм}$, что значительно меньше характерной длины изменения поверхностного потенциала $x_m = 0.6 \text{ мкм}$. Отметим, что распределения компонент ансамбля практически не зависят от вида аналитической зависимости потенциала от координаты при сохранении его амплитуды на поверхности и характерной длины его изменения $x_m \gg d$ (например, при зависимости $\varphi = A \exp(-x/x_m)$).

Другим свойством решения системы (1)–(3) является выход на стационарное решение при временах диффузии t , превышающих некоторое время установления t_{est} . При $t > t_{\text{est}}$ ширина и высота приповерхностного пика концентрации (ППК) фосфора и других компонент ансамбля перестают зависеть от времени процесса. Ширина области локализации ППК определяется при этом диффузионной длиной E -центров $d \approx L_e = \sqrt{D_e/k_2} \approx 10 \text{ нм}$ при 900°C , что по величине соответствует экспериментальным данным [4–7].

Модель позволяет описать результаты работы [4], в которой методом спектрометрии оже-электронов была определена концентрационная зависимость относительного обогащения фосфором приповерхностной области однородно легированных подложек кремния в процессе окислительного отжига при 900°C . Как указывают авторы [4], подобное обогащение не соответствует результатам расчета по модели диффузионно-сегрегационного перераспределения примесей Катониши [14], основанной на уравнении Фика, предсказывающей для условий эксперимента [4] повышение концентрации на поверхности в 3.7 раза. Примесь, накопленная сверх этого уровня относится к рассматриваемому нами независимому от среды отжига ППК. Исходя из этого, по экспериментальным результатам [4] была построена зависимость относительной высоты ППК r от концентрации примеси C_B у его подножия, представленная на рис. 2 точками в сравнении с результата-

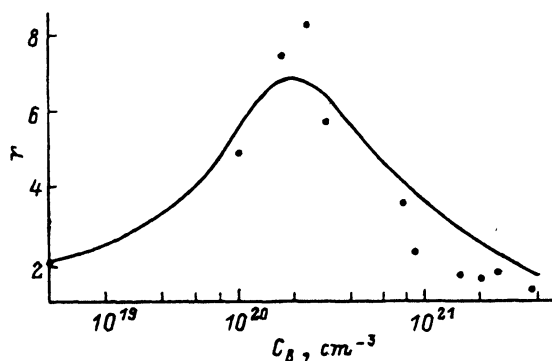


Рис. 2. Зависимость относительной высоты приповерхностного пика концентрации фосфора r от концентрации примеси C_B . Точки — эксперимент [4], сплошная кривая — расчет.

и моделирования (сплошная кривая) концентрационной зависимости ППК. Как видно из рис. 2, модель позволяет удовлетворительно описать полученную в [4] экспериментальную зависимость $r(C_B)$.

В рамках разработанной модели концентрационная зависимость ППК объясняется следующим образом. В диапазоне низкой концентрации процесс накопления примеси конкурирует в основном с процессом захвата ионизованными атомами фосфора свободных вакансий V^- с образованием новых E -центров. Скорость накопления фосфора при этом пропорциональна концентрации неравновесных E -центров. С повышением уровня легирования подложки концентрации E -центров и, следовательно, скорость накопления фосфора возрастают. Это должно привести к тому, что при изохронном отжиге большая относительная высота ППК должна наблюдаться в образцах с более высоким уровнем легирования. Однако по мере приближения концентрации электрически активного фосфора $[P^+]$ к пределу растворимости, характерному для данной температуры отжига ($(2.5-2.7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 900°C [9]), на накопление фосфора все большее влияние будет оказывать процесс комплексообразования. Часть накопленного фосфора будет переходить в неактивное состояние и не будет участвовать в описываемых уравнениями (1)–(3) процессах. Это приведет к насыщению скорости образования ППК и уменьшению его относительной высоты, которая при дальнейшем увеличении концентрации примеси в подложке в пределе стремится к 1.

Накопление фосфора в ППК будет продолжаться до тех пор, пока в приповерхностной области в системе $P^+ - V^- - E$ не установится равновесие. Время установления t_{est} , характеризующее процесс достижения ППК своего стационарного состояния, обратно пропорционально концентрации свободных вакансий V^- . Концентрация отрицательно заряженных вакансий возрастает с температурой отжига и прямо пропорциональна концентрации фосфора в подложке. Поэтому ППК в образцах с разным уровнем легирования, подвергнутых изохронному отжигу при одинаковой температуре, будут иметь разный уровень нестационарности, а именно с уменьшением уровня легирования подложки уровень нестационарности ППК будет увеличиваться, т. е. модель предсказывает появление ППК в образцах с уровнем концентрации фосфора, меньшим используемого в эксперименте (10^{19} см^{-3} в работе [4]). Однако время отжига, необходимое для его появления, должно увеличиваться обратно пропорционально уровню легирования подложки и превышать 100–1000 ч при концентрации $C_b = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Отметим еще одно интересное свойство системы (1)–(3), а именно слабое влияние граничного условия для вакансий. Распределение фосфора практически не меняется при замене условия отражения (7) на условия поглощения или генерации вакансий на поверхности, соответствующие режимам термического окисления или отжига в инертной среде соответственно:

$$D_v \frac{\delta[V^-]}{\delta x} + D_v [V^-] \frac{1}{\varphi_t} \frac{d\varphi}{dx} = k_s ([V^-] - [V^-]_s), \quad (8)$$

где $[V^-]_s$ — равновесная концентрация вакансий на поверхности, k_s — константа, описывающая скорость рекомбинации (при $[V^-] > [V^-]_s$)

или генерации вакансий на поверхности (при $[V^-] < [V^-]_s$). Проведенные расчеты показали, что задаваемое соответствующим выбором величин k_s и $[V^-]_s$ изменение поверхностной концентрации вакансий на $\pm 80\%$ от величины, соответствующей условию отражения (7), приводит к незначительному — на $\pm 10\%$ — изменению относительной высоты ППК. Причина такого поведения решения системы (1)–(3) заключается в исключительно малой диффузионной длине вакансий, которая определяется процессом захвата свободных вакансий на ионизованные атомы фосфора, $L_v = \sqrt{D_v/k_1[P^+]}$, и составляет 0.24 нм при $[P^+] = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($T = 900^\circ\text{C}$). Этот результат согласуется со слабым влиянием среды отжига (сухой или влажный кислород, аргон) на относительную высоту ППК фосфора, установленным в работах [3–6].

В рамках модели становится понятным также снижение относительной высоты ППК при компенсационном легировании бором, установленное в работе [3]. Согласно предлагаемой модели этот эффект обусловлен уменьшением концентрации отрицательно заряженных вакансий V^- и, следовательно, E -центров в образцах, легированных бором, вследствие понижения уровня Ферми.

Таким образом, разработанная количественная модель накопления фосфора в приповерхностной области кремния количественно описывает экспериментальную зависимость относительной высоты приповерхностного пика концентраций (ППК) от концентрации примеси и позволяет объяснить следующие закономерности: существование времени установления, когда высота пика растет со временем, отсутствие зависимости высоты и ширины ППК от времени t при времени диффузии $t > t_{\text{est}}$, слабое влияние среды отжига на высоту ППК, влияние компенсационного легирования бором. Модель предсказывает возникновение ППК в образцах с уровнем концентрации примеси, меньшим 10^{19} см^{-3} , за достаточно большое время отжига.

Образование ППК особенно важно учитывать при формировании мелких диффузионных и имплантированных слоев, когда количество примеси в ППК (около 10^{14} см^{-2}) становится сравнимым с полным количеством легирующей примеси в слое.

Список литературы

- [1] N.J. Chow, Y.J. Van Der Meulen, R. Hammer, J. Cahill. Appl. Phys. Lett., **24**, 200 (1974).
- [2] S.A. Schwarz, C.R. Helms, W.R. Spicer, N.J. Taylor. J. Vac. Sci. Technol., **15**, 227 (1978).
- [3] S.A. Schwarz, R.W. Barton, C.P. Ho, C.R. Helms. J. Electrochem. Soc., **128**, 1101 (1981).
- [4] J.S. Johannessen, W.E. Spicer, J.F. Gibbons, J.D. Plummer. J. Appl. Phys., **49**, 4453 (1978).
- [5] T. Kimura, M. Hirose, Y. Osaka. J. Appl. Phys., **56**, 932 (1984).
- [6] О.В. Александров, Н.Н. Афонин, А.П. Коварский. Электрон. техн., сер. 6, Материалы, № 4 (241), 73 (1989).
- [7] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. Изв. вузов. Физика, № 12, 97 (1990).
- [8] R.A. Johnson, P.J. White. Phys. Rev. B, **18**, 2939 (1978).
- [9] О.В. Александров, Н.В. Ашкинадзе, Р.З. Тумаров. ФТТ, **26**, 632 (1984).
- [10] M. Yoshida. J. Appl. Phys., **45**, 1498 (1974).
- [11] D. Mathiot, J.C. Pfister. Appl. Phys. Lett., **47**, 962 (1985).

- [12] R.N. Ghoshtagore. Sol. St. Electron., **15**, 1113 (1972).
[13] А.А. Самарский. *Теория разностных схем* (М., Наука, 1977).
[14] Т. Kato, Y. Nishi. Jpn. J. Appl. Phys., **3**, 377 (1964).

Редактор Т.А. Полянская

A model of phosphorus piling-up in subsurface region of silicon

O.V. Alexandrov, N.N. Afonin

State Pedagogical University, 394043 Voronezh, Russia

A quantitative model has been worked out for pile-up processes in subsurface regions of silicon under thermal annealing. The model takes into account migration of mobile diffusional components (vacancies and E -centers), under the action of the pulling surface potential as well as formation of complexes at high dopant concentration. The model gives a quantitative description of an experimentally found dependence of relative height of subsurface pic of density on the dopant concentration.
