

УДК 539.219.3 : 546.28—386 : 548.4  
© 1991

## НЕЛИНЕЙНАЯ ДИФФУЗИЯ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ И ДЕКОРИРОВАНИЕ ВАКАНСИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО КЛАСТЕРА МИКРОДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

А. Е. Алексеев, О. И. Герасимов, А. П. Федчук

Исследовалась структура вакансионно-дислокационного кластера (ВДК) приповерхностного нарушенного слоя монокристаллического кремния методом декорирования примесью бора. Получены значения коэффициента диффузии бора в различных областях ВДК, обусловленные наличием в нем избыточных вакансий. Экспериментально установлено, что вакансии в ВДК распределены по гауссову закону. Предложен механизм нелинейной диффузии в кремнии при низкой концентрации легирующей примеси.

Физика несовершенных кристаллов является одним из активно развивающихся разделов физики конденсированного состояния. Известно [1], что приповерхностная область монокристаллических твердых тел насыщена структурными дефектами разной топологической размерности: нульмерными (вакансии) и одномерными (дислокации). Согласно [2], дислокации находятся в динамическом равновесии с атмосферой точечных дефектов. С другой стороны, именно структура приповерхностного нарушенного слоя контролирует диффузионные процессы в реальных монокристаллах. Поэтому проблема экспериментального определения распределения структурных дефектов в приповерхностной области монокристаллических полупроводников в настоящее время стала еще более актуальной. Известно [1, 3], что одним из способов повышения чувствительности разрушающих методов определения концентрации структурных дефектов является их декорирование легирующей примесью. Достаточно высокое разрешение по глубине может быть обеспечено методом послыонного травливания поверхности монокристалла [1, 4].

Целью данной работы было исследование агрегата точечных и линейных дефектов, названного нами вакансионно-дислокационным кластером, путем установления взаимосвязи между видом пространственного распределения примеси и структурой ВДК приповерхностного нарушенного слоя монокристаллов кремния.

### 1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Исследовались срезы монокристаллического кремния ориентации (111) с удельным сопротивлением  $1.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и средним значением концентрации фосфора порядка  $1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Слиток, а затем и пластины подвергались стандартной механической и химико-динамической обработке [5], после чего подлегировались бором В в течение 5 мин при температуре 1300 К с последующим отжигом в течение 2 ч при температуре 1400 К в атмосфере азота.

Определение профиля легирующей примеси проводилось путем измерения емкости  $C$  контакта полупроводник—электролит и ее производной  $\partial C / \partial U$  по напряжению  $U$  между электролитом и полупроводником.

При этом стравливание последнего производилось по методике, описанной в работе [6]. Концентрация легирующей примеси определялась по формуле [7]

$$n(x) = N(x) - \frac{kT}{q} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{q} \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{N(x)} \frac{dN(x)}{dx} \right], \quad (1)$$

где  $q$  — элементарный заряд;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость кремния;  $N(x)$  — примесный профиль, вычисленный по формуле «обратного квадрата»

$$N(x) = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0 q} \left| \frac{\partial}{\partial U} \left[ \frac{1}{C(x)} \right]^2 \right|^{-1}. \quad (2)$$

С целью повышения точности измерений установка, описанная в [7], была усовершенствована нами путем применения стробирующих элементов оригинальной конструкции и промышленной измерительной аппаратуры: потенциостата ПИ-50-1, генераторов Г5-27, стробоскопических преобразователей напряжения В9-5, используемых в режиме быстродействующих АЦП с последующей статистической обработкой данных ЭВМ «Электроника-60», что обеспечило погрешность измерений менее 4 %.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента

Результаты измерений профиля распределения бора, выполненных методом послойного стравливания, в диффузионно подлегированном образце, представлены на рис. 1 (кривая 1). Очевидно, что экспериментально определенный профиль существенно отличается от теоретически рассчитанного, включающего такое же число внедренных частиц (рис. 1, кривая 2). При расчете использовалось известное решение одномерного уравнения диффузии вида

$$n(x) = \frac{N'}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (3)$$

справедливое для случая источника диффундирующего вещества ограниченной емкости и описывающее диффузию в идеальную монокристаллическую матрицу. Здесь  $t$  — время отжига;  $N'$  — поверхностная концентрация атомов примеси после этапа диффузионной загонки;  $D$  — коэффициент диффузии примеси в идеальном кристалле, рассчитанный по активационному закону Аррениуса  $D(T) = D_0 \exp(-Q/kT)$  со значениями префактора  $D_0$  и энергии активации  $Q$ , взятыми из [8], откуда  $D = 5.05 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (для  $T = 1400 \text{ К}$ ).

Известно [3, 4], что диффузия бора в кремний происходит по вакансионному механизму, т. е. в процессе диффузии атомы примеси случайно заполняют имеющиеся в кристалле вакансии, индуцируя перераспределение последних. В рамках такой модели перемещения диффундирующего вещества атомы его будут осуществлять декорирование вакансий в кристалле. Следовательно, вычитая теоретическую кривую распределения примеси, соответствующую идеальной монокристаллической матрице и некоторому равновесному распределению вакансий в ней, из экспериментальной кривой можно получить непосредственно распределение вакансий, занятых примесью в реальном образце.

На рис. 2 в линейном масштабе представлен результат такой операции.

Согласно [9], при отжиге полупроводниковых монокристаллов возникает перераспределение микродефектов в ВДК приповерхностного нарушенного слоя, который обычно подразделяется на три характерные подзоны  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Подзона  $A$ , лежащая у самой поверхности, выделяется тем, что она свободна от микродефектов и, следовательно, обеднена вакансиями. За ней следует подзона  $B$ , характеризующаяся высокой плотностью микродефектов, и далее подзона  $C$ , в которой концентрация микродефектов ниже, чем в подзоне  $B$ , но выше, чем в объеме кристалла.

Полученное нами распределение хорошо согласуется с вышеописанными представлениями о структуре ВДК приповерхностного нарушенного слоя. При этом подзоне *A* в нашем случае соответствует глубина от 0 до 1.1 мкм, подзоне *B* — от 1.1 до 2.25 мкм и далее подзоне *C* — от 2.25 до 3.4 мкм.

Необходимо отметить также, что особенности полученного нами экспериментально концентрационного профиля бора в области приповерхностного нарушенного слоя образца подтверждают данные работы [10], в которой приведено модельное распределение примеси в полупроводнике, подвергнутом высокотемпературному протонному облучению. Это указы-

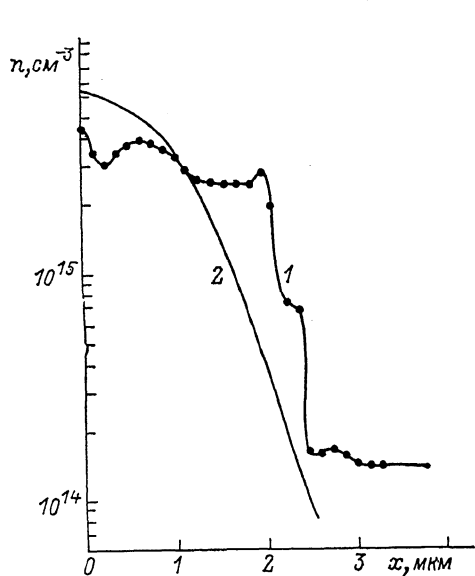


Рис. 1. Профиль распределения бора в кремнии: полученный экспериментально (1), рассчитанный теоретически (2).

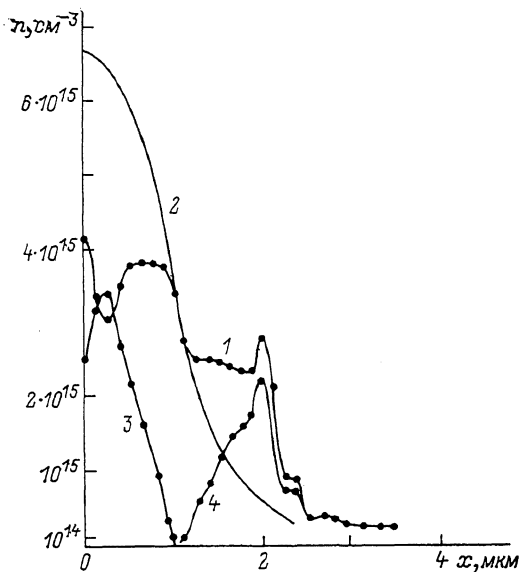


Рис. 2. (В линейном масштабе). Распределение бора в образце (1); распределение бора в идеальном кремнии, рассчитанное теоретически (2); разность кривых 2 и 1 на глубине до 1.1 мкм, показывающая уровень обеднения приповерхностной области ВДК образца вакансиями (3); разность кривых 1 и 2 на глубине более 1.1 мкм, показывающая уровень обогащения последующих областей ВДК вакансиями (4).

вает на то, что, по-видимому, структура ВДК приповерхностного нарушенного слоя слабо зависит от вида внешнего воздействия, приведшего к образованию ВДК.

Учитывая низкую погрешность (менее 4 %) примененной нами модифицированной методики измерения профиля распределения примеси, мы применили метод Аленцева—Фока [11] для разложения полученного сложного профиля распределения избыточных вакансий (кривая 4 на рис. 2), занятых бором, на отдельные вакансионные полосы. На рис. 3 представлен результат такого разложения. Как видно из этого рисунка, полосы расположены регулярно на расстоянии порядка 0.3 мкм друг от друга.

Была предпринята попытка идентификации обнаруженных полос с известными из литературы типами дефектов в кремниевых монокристаллах. В частности, при выращивании монокристаллического слитка образуются свирл-дефекты *A*, *B*, *C*-типов [12, 13]. Характерная структура этих дефектов, их размеры и наблюдаемая в ряде случаев периодичность не дает возможности отнести обнаруженные нами особенности ВДК за счет свирл-дефектов. Более естественной нам кажется связь структуры ВДК приповерхностного нарушенного слоя с технологическими дефек-

тами, вносимыми в приповерхностную область монокристаллической пластины при ее химико-механической и диффузионной обработке. Указанные технологические дефекты представляют собой систему разветвленных дислокационных трубок, идущих от поверхности в глубь образца и взаимодействующих случайным образом друг с другом с образованием пространственной дислокационной сетки.

Можно предположить также, что наличие в профиле распределения бора в образце участков, характеризующих восходящую диффузию, связано с явлением диффузионной кинетической сегрегации примеси [14] или с кластеризацией примеси в диффузионных слоях после распада твердого раствора последней [15]. Однако указанные эффекты имеют место

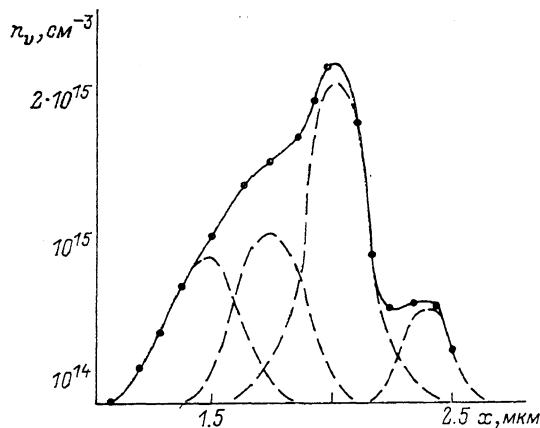


Рис. 3. Разложение сложного профиля распределения избыточных вакансий, занятых бором, на элементарные вакансионные полосы.

только при более высоких значениях концентрации примеси (порядка  $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

Кроме того, в пользу вакансионно-дислокационной природы микродефектов свидетельствует вид экспериментально полученного профиля распределения бора, который указывает на наличие барьеров и ускоренных путей переноса диффузанта, роль которых в случае монокристаллической матрицы играют дислокации [2, 16], являющиеся стоками для вакансий и образующие в комплексе с последними ридовские цилиндры.

Коэффициенты диффузии бора и фосфора по ускоренным путям в кремнии определялись в ряде работ, например [17], где для этой цели было применено приближение Смолуховского, предполагающее, что дислокации у поверхности образца расположены на таком расстоянии друг от друга, что при диффузии примеси вдоль отдельных дислокаций перекрытия диффузионных зон не возникает. При этом с учетом того, что коэффициент диффузии примеси в идеальную монокристаллическую матрицу  $D$  много меньше коэффициента диффузии по ускоренным путям  $D_r$  и что время отжига  $t$  достаточно велико, уравнение диффузии примеси по ускоренным путям может быть записано в виде [17]

$$\frac{\partial^2 n_r}{\partial x^2} - \frac{8DA}{\pi^2 r_0^2 D_r} n_r = 0, \quad (4)$$

где  $n_r$  — концентрация примеси в ридовских цилиндрах;  $r_0$  — радиус последних, принятый равным  $30 \text{ \AA}$ ; константа  $A$  определяется выражением

$$A = \int_0^{\infty} \frac{\exp(-Dtv^2/r_0^2) dv}{v(I_0^2(v) + Y_0^2(v))}, \quad (5)$$

где  $I_0(v)$  и  $Y_0(v)$  — модифицированная и обычная функции Бесселя нулевого порядка соответственно.

Значения коэффициента диффузии  $D_r$  бора в различных областях ВДК приповерхностного нарушенного слоя кремния (для  $T=1400 \text{ К}$ )

$(x_1, x_2), \text{ мкм}$	$D_r, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
1.25—1.5	$8.9 \cdot 10^{-8}$
1.5—1.875	$4.98 \cdot 10^{-9}$
1.875—2.25	$3.24 \cdot 10^{-11}$
2.25—2.375	$1.06 \cdot 10^{-8}$

Интеграл (5) достаточно быстро сходится. Можно показать, что при интегрировании достаточно ограничиться интервалом порядка  $[0, 10^{-3}]$ . На основе разложения функций  $J_0(v)$  и  $Y_0(v)$  в ряд [18] интеграл (5) был нами оценен с помощью следующего выражения:

$$A = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\pi^2}{4} \int_{\epsilon}^{10^{-3}} \frac{\exp[-Dtv^2/r_0^2] dv}{v(\ln^2 v + \pi^2/4)}. \quad (6)$$

Величина  $A$ , полученная для  $D = 5.5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и времени  $t = 7.2 \cdot 10^3 \text{ с}$ , оказалась равной  $A = 0.45$ , что находится в хорошем согласии с данными [17], полученными с помощью безмодельных машинных расчетов.

Решение уравнения (4) при граничных условиях  $n_r = n_{0r}$  при  $x = 0$  имеет вид

$$n_r = n_{0r} \exp\left(-\sqrt{\frac{8DA}{\pi^2 r_0^2 D_r}} x\right). \quad (7)$$

Из (7) после дифференцирования по  $x$  можно получить выражение для

$$D_r = \frac{8DA}{\pi^2 r_0^2} \left[ \frac{1}{n_r(x)} \frac{\partial n_r(x)}{\partial x} \right]^2. \quad (8)$$

Выражение (8) предполагает, что  $D_r$  является постоянной величиной, однако очевидно, что вид профиля распределения примеси не удовлетворяет этому требованию. При попытке воспользоваться (8) непосредственно, в областях, соответствующих восходящей диффузии, неизбежно возникнут значения  $D_r$ , имеющие отрицательный знак. Однако нам представляется возможным рассчитать  $D_r$  с помощью выражения (8), считая коэффициент диффузии постоянным в интервалах значений  $x$ , соответствующих различным вакансионным полосам (рис. 3). Результаты такого расчета представлены в таблице, откуда следует, что значения коэффициентов диффузии бора в различных областях ВДК монокристаллов кремния превышают значения коэффициента диффузии указанной примеси в идеальную кремниевую монокристаллическую матрицу на 2—5 порядков. Кроме того, очевидна корреляция между шириной вакансионных полос и значениями  $D_r$ ; так, области с большей шириной вакансионной полосы соответствует большее значение  $D_r$ . Такую корреляцию можно объяснить тем, что в областях, насыщенных вакансиями, увеличивается значение диффузионной длины  $L$ , которая в общем случае удовлетворяет соотношению  $D \sim L^2$ .

Таким образом, можно предложить следующий механизм диффузии бора в ВДК приповерхностного нарушенного слоя монокристаллов кремния. Атомы диффузанта при диффузии от поверхности в объем кристалла последовательно проходят ряд областей ВДК, содержащих избыточные вакансии. При этом каждая предыдущая область становится источником диффундирующего вещества для последующей. Если в последующей области ВДК коэффициент диффузии примеси меньше, чем в предыдущей, то первая становится своеобразным барьером для проникновения примеси в глубь кристалла и в ней происходит накопление диффузанта. Этим и можно объяснить нелинейную диффузию бора в кремний при низких значениях концентрации диффузанта.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. М., 1984. 472 с.
- [2] Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках: Пер. с англ. М., 1974. 464 с.
- [3] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972. 384 с.
- [4] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М., 1975. 684 с.
- [5] Курносоев А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: Учебное пособие. М., 1986. 368 с.
- [6] Белова Н. А., Галченков Л. А., Скворцова Н. Е. // ПТЭ. 1985. В. 6. С. 182—185.
- [7] Johnson W. S., Panousis P. T. // IEEE Trans. Electron. Devicis. 1971. V. ED-18. N 10. P. 965—969.

- [8] Риссел Х., Руге Р. Ионная имплантация: Пер. с англ. М., 1983. 360 с.
- [9] JTS Reports. September 1986. V. 2. N 2. P. 48—55.
- [10] Morikawa Y., Yamamoto K., Nagami K. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. N 12. P. 997—999.
- [11] Фок М. В. // Труды ФИАН. 1972. Т. 59. С. 3—23.
- [12] Grinauer H. S., Kolbessen B. O., Mayer K. R. // Proc. Int. Conf. Freiburg, 1974. Freiburg, 1975. P. 531—537.
- [13] Föll H., Kolbessen B. O. // Appl. Phys. (B). 1975. V. 46. N 8. P. 319—331.
- [14] Гегузин Я. И. // УФН. 1986. Т. 149. № 1. С. 149—159.
- [15] Кютт Р. Н., Прохоров В. И., Сорокин Л. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 182—187.
- [16] Павлов П. В., Пашков В. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 11. С. 3878—3084.
- [17] Павлов П. В., Пантелеев В. А., Майоров А. В. // ФТТ. 1969. Т. 6. № 2. С. 382—389.
- [18] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М., 1979. 832 с.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1991 г.