

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДИФФУЗИЮ АЛЮМИНИЯ В КРЕМНИИ

Грессеров Б. Н., Соболев Н. А., Выжигин Ю. В.,
Елисеев В. В., Ликунова В. М.

Установлено, что при диффузии алюминия из поверхностного источника в кремний со шлифованной поверхностью в атмосфере азота в отличие от атмосферы сухого кислорода концентрационный профиль не описывается функцией Гаусса или дополнительной функцией ошибок. Наблюдавшееся увеличение концентрации алюминия в приповерхностной области и уменьшение глубины проникновения при диффузии в атмосфере азота по сравнению с диффузией в атмосфере сухого кислорода объясняются пересыщением кремния вакансиями и недосыщением межузлиями при диффузии в атмосфере азота, и наоборот, пересыщением кремния межузлиями и недосыщением вакансиями при диффузии в атмосфере сухого кислорода. Данный вывод подтверждается результатами исследования спектров глубоких уровней, связанных с дефектами, образующимися при диффузии алюминия: при диффузии в атмосфере азота доминируют дефекты, сформированные из вакансий, а при диффузии в атмосфере сухого кислорода — дефекты, сформированные из собственных межузельных атомов. Предложена модель процесса диффузии алюминия в кремний, основанная на участии собственных точечных дефектов в процессе диффузионного переноса. Установлено, что диффузия алюминия в кремний при температуре 1250 °С происходит, главным образом, с участием межузлий, а термодинамически равновесный коэффициент диффузии равен $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Алюминий является наиболее быстро диффундирующей примесью V-й группы в кремнии, поэтому в силовой полупроводниковой электронике он используется как основной легирующий элемент для получения глубоких $p-n$ -переходов (80—120 мкм). Полученные к настоящему времени экспериментальные данные можно суммировать следующим образом.

Распределение алюминия в диффузионном слое описывается функцией Гаусса или дополнительной функцией ошибок для окислительной [1], хлорсодержащей [2] и инертной [1, 3] атмосфер диффузии (различия между кривой Гаусса и дополнительной функцией ошибок при определении коэффициента диффузии примеси только по ее поверхностной концентрации и глубине проникновения в рассматриваемых условиях не превышает 10 %).

Диффузия в шлифованную поверхность в инертной атмосфере приводит к значительному увеличению поверхностной концентрации алюминия по сравнению с окислительной атмосферой [1].

Диффузия в хлорсодержащей атмосфере может приводить к уменьшению глубины $p-n$ -перехода по сравнению с диффузией в окислительной атмосфере [2, 4]. Поверхностная концентрация алюминия и глубина залегания $p-n$ -перехода сильно зависят от типа поверхности (шлифованная или полированная), а для шлифованной поверхности — от размера зерен и вида шлифовального микропорошка.

Эффективный коэффициент диффузии изменяется более чем на порядок (от $4 \cdot 10^{-12}$ до $6 \cdot 10^{-11}$ см²/с при 1250 °С [5]).

Несмотря на достаточно большое количество работ по исследованию диффузионного переноса Al в Si при высоких температурах, вышеперечисленные экспериментальные данные не получили адекватного объяснения, поскольку механизм диффузии остается невыясненным. Цель настоящей работы заключается в исследовании роли собственных точечных дефектов (СТД) в процессе диффузии Al в Si.

В настоящее время надежно установлено, что управлять степенью пересыщения Si STD в процессе диффузии можно путем изменения атмосферы термообработки [6-8]. Поэтому диффузия Al при температуре 1250 °C осуществлялась в инертной (поток азота), окислительной (поток сухого кислорода) и хлорсодержащей (поток сухого кислорода, насыщенного парами трихлорэтилена с молярной концентрацией 0.1—0.3 %) атмосферах. Общий расход газов составлял 1.5 л/мин. Пластины нейтронно-легированного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки в направлении $\langle 111 \rangle$ с удельным сопротивлением 140 Ом·см, шлифовались микропорошком SiC с размером зерен 20 мкм. В качестве источника Al использовались пленки на основе тетраэтоксилана, содержащие 3—10 % азотнокислого Al, а также 3—10%-е растворы

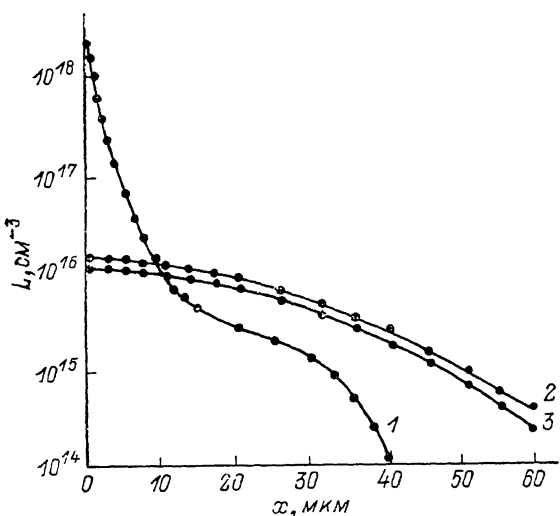


Рис. 1. Концентрационные профили Al в Si. 1 — диффузия в атмосфере азота, 2 — диффузия в атмосфере сухого кислорода, 3 — диффузия в хлорсодержащей атмосфере: 0.28 % трихлорэтилена и 99.72 % кислорода; $T=1250$ °C, время диффузии — 16 ч; точки — эксперимент, линии — расчет.

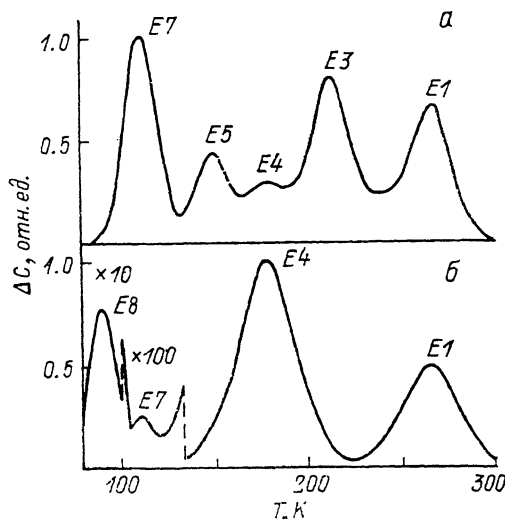


Рис. 2. DLTS-спектры, измеренные после диффузии Al в Si в атмосфере азота (а) и в атмосфере сухого кислорода (б).

$T=1250$ °C, время диффузии — 16 ч. Скорость эмиссии носителей заряда с уровня в максимуме пика равна 60 с^{-1} .

последнего в этиловом спирте. Концентрационные профили определялись сплошной сошлифовкой образцов Si и измерением поверхностного сопротивления R_s четырехзондовым методом, которое пересчитывалось в концентрацию легирующей примеси $N(x)$ исходя из соотношения

$$qN(x)\mu(N) = -\frac{d(1/R_s)}{dx}, \quad (1)$$

где q — заряд электрона, μ — подвижность дырок. Концентрационная зависимость подвижности, взятая из работы [9], имеет вид

$$\mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (N/N_0)^\alpha}, \quad (2)$$

где $\mu_{\min} = 477 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\mu_{\max} = 495 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $N_0 = 6.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 0.76$. Для измерения спектра дефектов с глубокими уровнями (ГУ) использовался метод DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).

Исследование концентрационных профилей Al при диффузии при $T = 1250$ °C в течение 10—40 ч в разных средах показало. Концентрационные профили при диффузии в потоке азота имеют неклассический вид и не могут быть адекватно описаны гауссовой кривой или дополнительной функцией ошибок.

Диффузия в потоке азота сопровождается увеличением поверхностной концентрации на 1.5—2 порядка и одновременным уменьшением глубины p - n -пере-

ходов на 20—30 % по сравнению с диффузией в окислительной атмосфере. Введение паров трихлорэтилена в атмосферу сухого кислорода не оказывает существенного влияния на вид концентрационных профилей Al в Si.

На рис. 1 представлены типичные профили Al, полученные при диффузии в инертной, окислительной и хлорсодержащей атмосфере. Полная концентрация электрически активного Al во всех случаях в пределах погрешности измерений остается постоянной, что подтверждают данные работ [1, 3], в которых утверждается, что диффузия Al происходит из ограниченного источника. Если исходить из измеряемых значений поверхностного сопротивления, глубины залегания $p-n$ -перехода, удельного сопротивления исходного Si и предположения о гауссовском характере распределения (как это обычно и делалось [1, 3]), то процесс диффузионного переноса Al будет характеризоваться эффективными коэффициентами диффузии: в азоте — $7 \cdot 10^{-12}$ и в сухом кислороде — $3.6 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

В работах [10, 11] было установлено, что пересыщение Si СТД при термообработке сопровождается образованием центров с ГУ. Поэтому для определения типа доминирующих СТД при диффузии Al в различных условиях измерялись DLTS-спектры на $p-n$ -переходах. Характеристическим параметром глубокого центра является температурная зависимость скорости термической эмиссии электрона с соответствующего уровня в зону проводимости:

$$e = \sigma_i b T^2 \exp(-E_i/kT), \quad (3)$$

где σ_i — сечение захвата электрона на ГУ, E_i — энергия ионизации ГУ, T — температура, $b = 6.6 \cdot 10^{21}$ см⁻²·с⁻¹·К⁻², k — постоянная Больцмана. Расчеты параметров уровней проводились в предположении, что σ_i не зависит от температуры. Измерения показали, что при диффузии в потоке азота доминируют три ГУ: E_3 , E_5 , E_7 (в обозначениях работы [11]) с параметрами $E_3 = 0.455$, $E_5 = 0.266$, $E_7 = 0.193$ эВ и $\sigma_3 = 1.2 \cdot 10^{-14}$, $\sigma_5 = 4.0 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_7 = 4.9 \cdot 10^{-16}$ см², а при диффузии в сухом кислороде и кислороде с добавками трихлорэтилена доминируют два ГУ: E_1 и E_4 с параметрами $E_1 = 0.535$, $E_4 = 0.277$ эВ и $\sigma_1 = 1.6 \cdot 10^{-15}$, $\sigma_4 = 1.9 \times 10^{-17}$ см². На рис. 2 приведены типичные DLTS-спектры, измеренные после диффузии Al в азоте (а) и в сухом кислороде (б) при $T = 1250$ °С в течение 16 ч. В соответствии с работами [10, 11] центры с ГУ E_3 , E_5 , E_7 сформированы с участием неравновесных вакансий, а E_1 и E_4 — неравновесных межузельных атомов Si. Полученные данные о влиянии атмосферы диффузии на тип доминирующих СТД хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании процессов образования/подавления окислительных дефектов упаковки, окислительно-ускоренной или замедленной диффузии легирующих примесей, образования кислородных преципитатов, диффузии Au и Pt [12, 13]: термообработка Si в инертной атмосфере сопровождается его пересыщением (по сравнению с термодинамически равновесной ситуацией) вакансиями и недосыщением собственными межузельными атомами, а отжиг в окислительной среде — пересыщением собственными межузельными атомами и недосыщением вакансиями, в случае хлорсодержащей атмосферы возможны обе ситуации. Поэтому экспериментальные результаты исследования диффузионного переноса Al в Si качественно могут быть объяснены зависимостью коэффициента диффузии от концентрации неравновесных СТД: пересыщение Si межузельными атомами сопровождается существенным увеличением коэффициента диффузии по сравнению со случаем пересыщения вакансиями.

Анализ экспериментальных результатов показал, что диффузия Al в Si может быть описана моделью, учитывающей существенную роль в этом процессе неравновесных СТД и основанной на следующих предположениях. Взаимодействие межузлий и вакансий в толще образца происходит только за счет квазихимической реакции $I + V \rightleftharpoons I_v$, где I — межузельный атом Si, V — вакансия, I_v — атом Si в узле невозбужденной решетки. Пренебрегаем различными зарядовыми состояниями вакансий и межузлий. Внутренние источники (стоки) для межузлий и вакансий отсутствуют, а их источником может служить только поверхность образца. Взаимодействие легирующей примеси с СТД может быть учтено посредством

введения эффективного коэффициента диффузии, зависящего от концентрации вакансий и межузлий:

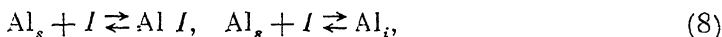
$$\frac{\partial V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - k_0 (IV - I^*V^*), \quad (4)$$

$$\frac{\partial I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 I}{\partial x^2} - k_0 (IV - I^*V^*), \quad (5)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial L}{\partial x} \right), \quad (6)$$

$$D_L = D^* [f (I/I^*) + (1-f)(V/V^*)], \quad (7)$$

где I и V — концентрации межузлий и вакансий соответственно (звездочками отмечены термодинамически равновесные значения), D — коэффициенты диффузии, L — концентрация легирующей примеси, k_0 — константа. Отметим, что в наших экспериментальных условиях динамическое равновесие между процессами генерации и рекомбинации вакансий и межузлий еще не достигается [14], поэтому не выполняется закон действующих масс $IV = I^*V^*$, что и отражено в уравнениях (4) и (5). Уравнение (7) учитывает два механизма диффузии примесей в полупроводниках, включающих обмен между узельным (s) и межузельным (i) положениями атомов [12], а именно: «kick-out»-механизм, когда процесс переноса контролируется собственными межузельными атомами согласно реакциям



и диссоциативный механизм Франка—Турнбула, когда процесс переноса контролируется вакансиями согласно реакции



Коэффициент f учитывает вклад межузлий в процесс диффузии: при доминировании kick-out-механизма $0.5 < f < 1$, а при доминировании механизма Франка—Турнбула $0 < f < 0.5$.

Граничные и начальные условия имеют вид

$$I(x=0, t)/I^* = f_1(t); \quad V(x=0, t)/V^* = f_2(t), \quad (10)$$

$$I(x, t=0) = I^*, \quad V(x, t=0) = V^*, \quad (11)$$

$$\int_0^{\infty} L(x) dx = \text{const.} \quad (12)$$

Трудности определения термодинамически равновесного коэффициента диффузии $Al D^*$ и вклада неравновесных межузлий в диффузионный перенос f связаны с тем, что в настоящее время основные параметры, характеризующие процессы генерации, диффузии и взаимодействия СТД, а также их термодинамически равновесные концентрации, проводимые различными авторами, изменяются в пределах нескольких порядков: при $T=1250^\circ\text{C}$ $D_I = 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [13], $D_V = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [15], $I^* = 8 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [15, 16], $V^* = 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [12, 14]. Характерное время бимолекулярной рекомбинации вакансий и межузлий t_{b_i} ($t_{b_i} = 1/k_0 V^*$) сильно зависит от температуры и изменяется от нескольких дней при 900°C до 0.87 ч при 1200°C [14]. Отметим, что в экспериментах, как правило, определяется какая-либо комбинация из вышеуказанных параметров, например, $D_I I^*$, $D_V V^*$, $L_I = \sqrt{D_I t_{b_i}}$ и т. п. Поэтому в качестве подлежащих определению параметров были выбраны D^* , f , диффузионная длина межузлий L_I и V^* . На основе имеющихся литературных данных мы выбрали для $T=1250^\circ\text{C}$ следующие значения $D_I/D_V = 10$, $V^*/I^* = 10$, $t_{b_i} = 4000 \text{ с}$.

Обсудим выбор граничных условий. Поскольку в литературе отсутствуют данные по темпу генерации вакансий в инертной атмосфере на поверхности кремния, мы оценили концентрацию вакансий при $T=1250^\circ\text{C}$ исходя из данных по давлению паров кремния [17] и получили $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Учитывая разброс

приводимых разными авторами значений V^* [12], мы варьировали граничное условие при диффузии в инертной атмосфере в диапазоне

$$[V(x=0, t) - V^*]/V^* = 0.8 - 15. \quad (13)$$

При моделировании процессов, происходящих при термообработке Si в сухом кислороде с участием СТД, используются граничные условия, пред-

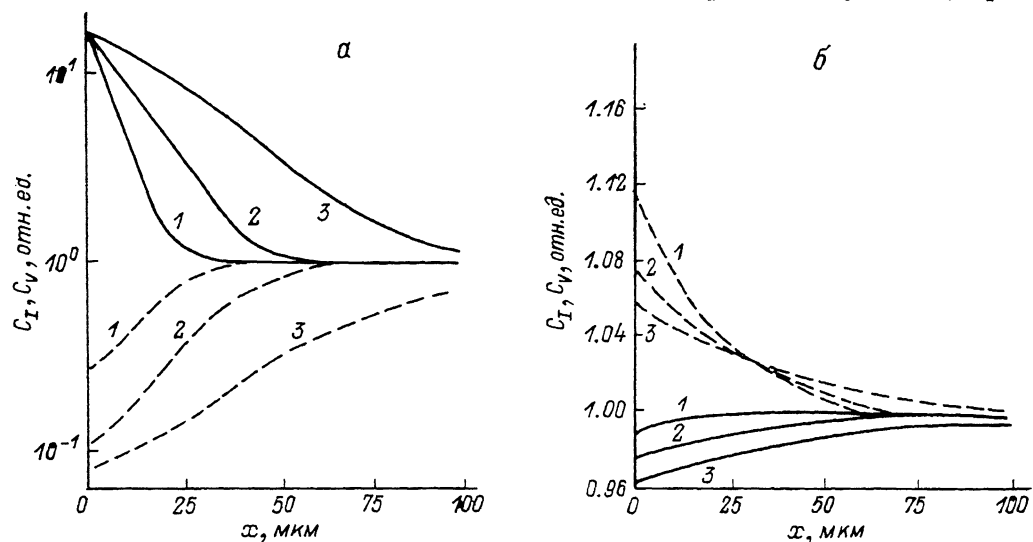


Рис. 3. Концентрационные профили межузлий (штрихи) и вакансий (сплошные линии). $C_I = I/I^*$, $C_V = V/V^*$; а) — граничное условие $C_V = 15$, б) — граничное условие (14); время диффузии, ч: 1 — 1, 2 — 4, 3 — 16.

полагающие, что скорость генерации межузлий на границе раздела Si—SiO₂ пропорциональна скорости окисления [18] или квадратному корню из скорости окисления [19], используется также условие постоянства концентрации межузлий на границе [20]. Нами использовалось граничное условие из работы [8]:

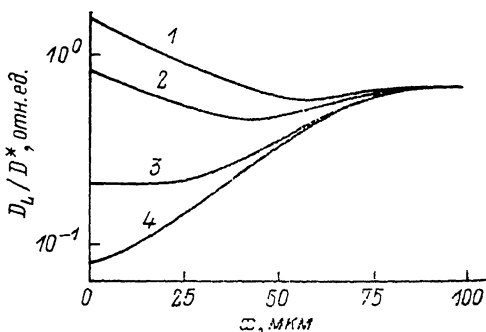
$$[I(x=0, t) - I^*]/I^* = 6.6 \cdot 10^9 \exp(2.52/kT)t^{-0.25}, \quad (14)$$

где t — время (с), а kT — в эВ. Использование других условий не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям полученных результатов.

Генерация вакансий на поверхности кремния в хлорсодержащей атмосфере исследовалась в [8] по подавлению окислительных дефектов упаковки. Поскольку других данных по пересыщению вакансий на поверхности кремния в хлорсодержащей атмосфере нет, мы использовали результаты [8], экстраполируя их на наши условия

Рис. 4. Координатная зависимость нормализованного коэффициента диффузии при граничном условии.

Граничные условия: $C_V = 15$; $f = 0.9$ (1); $f = 0.95$ (2); $f = 0.99$ (3); $f = 1.0$ (4); время диффузии — 16 ч.



$$[V(x=0, t) - V^*]/V^* = 1.8, \quad (15)$$

а граничные условия по межузлиям использовались в виде (14).

Численная обработка экспериментальных концентрационных профилей показала, что $D^* = 2 \cdot 10^{-11}$ см²/с, $f > 0.95$, $L_I = 20$ мкм, $V^* = 3.3 \cdot 10^{15}$ см⁻³. На рис. 3 и 4 представлены нормализованные распределения СТД и коэффи-

денты диффузии Al при вышеуказанных численных значениях параметров. Наблюдающаяся экспериментально значительно большая поверхностная концентрация Al при диффузии в инертной атмосфере (рис. 1) в рамках нашей модели находит простое объяснение: поскольку при термообработке в инертной атмосфере в приповерхностном слое имеется пересыщение по вакансиям (рис. 3, а), D_I в соответствии с (7) у поверхности меньше, чем в толще образца (рис. 4, кривые 3 и 4), а поскольку, далее, для диффузии Al в Si справедливо граничное условие типа «ограниченный источник», мы и получаем резкий спад концентрации Al в приповерхностной области.

Полученная нами оценка вклада межузлий в диффузию Al в Si качественно соответствует результатам анализа экспериментальных данных [2], проведенного в [21], согласно которому при 1100°C $f \sim 0.65$. Имеющееся расхождение связано, по-видимому, с тем, что, во-первых, в [21] предполагается справедливость соотношения $IV = I^*V^*$, а, во-вторых, наша оценка получена для большей температуры, а, как показало исследование диффузии бора и фосфора в кремнии, f зависит от температуры [12].

В наших экспериментах не наблюдалось сколько-нибудь значимого различия концентрационных профилей Al, полученных в атмосфере сухого кислорода и кислорода с добавлением паров трихлорэтилена. Однако в работе [2] наблюдалось уменьшение глубины залегания $p-n$ -переходов при добавлении в атмосферу кислорода газообразного HCl. По-видимому, в этом случае реализуется ситуация, когда генерация вакансий на поверхности кремния значительно интенсивнее генерации межузлий.

Предложенная модель влияния среды термообработки на процесс диффузионного переноса алюминия в кремнии позволяет утверждать, что при $D_I > > D_V$ и $V^* > I^*$ справедливо неравенство $f > 0.95$. Это означает, что диффузия Al в Si при $T=1250^\circ\text{C}$ осуществляется посредством kick-out-механизма и контролируется концентрацией неравновесных собственных межузельных атомов.

Список литературы

- [1] Грехов И. В., Крылов Л. Н., Линийчук И. А. и др. Современные диффузионные методы получения кремниевых элементов силовых неуправляемых и управляемых вентилях. М., 1966.
- [2] Muzio S., Higuchi H. // Japan. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. N 1. P. 56—60.
- [3] Гук Е. Г., Ельцов А. В., Шуман В. Б., Юрре Т. А. Фоторезисты-диффузанты в полупроводниковой технологии. Л., 1984. 118 с.
- [4] Соболев Н. А., Челноков В. Е., Шек Е. И. // Электротехн. пром. Сер. Преобр. техн. 1984. В. 9 (167). С. 15—17.
- [5] Ghoshtagore R. N. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 8. P. 2507—2514.
- [6] Hu S. M. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 4. P. 1567—1573.
- [7] Shiraki H. // Japan. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. N 1. P. 1—15.
- [8] Tan T. Y., Gosele U. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 7. P. 4767—4778.
- [9] Caughey D. M., Tomas R. T. // Proc. IEEE. 1967. V. 55. N 12. P. 2192—2193.
- [10] Выжигин Ю. В., Елисеев В. В., Костылев В. А. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 3. С. 581—587.
- [11] Sobolev N. A., Vyzhigin Yu. V., Eliseev V. V. et al. // Sol. St. Phenomena. 1989. V. 6-7. P. 181—186.
- [12] Fahey P. M., Griffin P. B., Plummer J. D. // Reviews of Modern Physics. 1989. V. 61. N 2. P. 289—384.
- [13] Taylor W., Marioton B. P. R., Tan T. Y., Gosele V. // Radiation Effect and Defects in Solids. 1989. V. 111-112. N 1-2. P. 131—150.
- [14] Hu S. M. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 4. P. 1069—1075.
- [15] Gosele U., Tan T. Y. // Impurity Diffusion and Gettering in Silicon / Eds. by R. B. Fair, C. W. Rearce, J. Washburn. Materials Research Soc. Pittsburg, 1985. P. 105—116.
- [16] Bronner G. B., Plummer J. D. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 12. P. 5286—5298.
- [17] Молекулярно-пучковая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога. М., 1989. 584 с.
- [18] Collard D., Taniguchi K. // IEEE Trans. 1986. V. ED-33. N 8. P. 1454—1462.
- [19] Yenger A. R., Dutton R. W. // IEEE Trans. 1985. V. ED-32. N 10. P. 1964—1976.
- [20] Dunham S. T. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. N 1. P. 250—254.
- [21] Tan T. Y., Gosele U., Morehead F. F. // Appl. Phys. A. 1983. V. 31. P. 97—108.