

# Моделирование низкотемпературной диффузии мышьяка из сильно легированного слоя кремния

© О.В. Александров<sup>¶</sup>

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 июня 2001 г. Принята к печати 18 октября 2001 г.)

На основе дуального парного механизма проведено моделирование низкотемпературной (500–800°С) диффузии мышьяка из сильно легированного слоя кремния. Аномально высокая скорость диффузии связывается с избыточными собственными межузельными атомами, запасенными в слое во время предшествующей высокотемпературной стадии диффузии. Смещение концентрированного профиля в области средних концентраций обусловлено наличием максимума на концентрационной зависимости коэффициента диффузии и связано со значительной долей составляющей диффузии мышьяка посредством отрицательно заряженных собственных межузельных атомов ( $f_i^- \approx 0.4$ ).

## 1. Введение

Диффузия мышьяка широко используется при создании кремниевых СВЧ транзисторов и интегральных микросхем, поскольку позволяет получать сильно легированные эмиттеры с малой глубиной залегания и крутым градиентом примеси. Достоинством мышьяковых эмиттеров по сравнению с фосфорными является также практическое отсутствие дип-эффекта — углубления коллекторного перехода под эмиттером [1]. Однако при низкотемпературных обработках (НТО) транзисторных структур в диапазоне 500–800°С наблюдается аномально быстрая диффузия как самой примеси As, так и базовой примеси В под эмиттером [2–4], что приводит к нежелательным изменениям параметров приборов при эксплуатации и испытаниях [3,4]. В качестве причин явления назывались избыточные вакансии, генерируемые в процессе распада твердого раствора вследствие смещения атомов As из узлов [2] или вследствие переползания дислокационных петель при образовании преципитатов [3]; количественная модель явления отсутствует. В настоящее время установлено, что диффузия примеси бора в кремнии осуществляется преимущественно по непрямоу межузельному механизму, а мышьяка — по смешанному вакансионно-межузельному [5]. А именно ускорение диффузии обеих примесей замещения — As и В — при НТО может вызываться только избыточными собственными межузельными атомами (СМА). Полагаем, что так же как и в случае примеси фосфора [6], избыточные СМА при НТО появляются в результате их накопления в сильно легированном слое кремния во время предшествующей высокотемпературной стадии диффузии преимущественно в составе пар примесь–СМА.

Цель настоящей работы — разработка количественной модели низкотемпературной диффузии мышьяка из сильно легированного слоя кремния.

## 2. Уравнения модели

Полагаем, что мышьяк, как и другой элемент 5-й группы — фосфор, диффундирует в кремнии по дуальному парному механизму — вакансионному, посредством пар атомов мышьяка с вакансиями (As–V), и непрямоу межузельному, посредством пар атомов мышьяка с СМА (As–I). Полагаем также, что нейтральные As–I-пары способны к дальней миграции при температурах НТО. Как показано в [6], диффузия примеси в этом случае может быть описана двумя уравнениями диффузии для примесь-содержащих и СМА-содержащих компонентов

$$\frac{\partial A_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{AF} \frac{\partial A_F}{\partial x} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial F_I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{FI} \frac{\partial F_I}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где  $t$  — время,  $x$  — глубина,  $A_F$  — суммарная концентрация атомов мышьяка и нейтральных As–I-пар,  $A_F = A + F$ ,  $F_I$  — суммарная концентрация нейтральных As–I-пар и СМА,  $F_I = F + I^0$ ,  $D_{AF}$  и  $D_{FI}$  — коэффициент диффузии мышьяк- и СМА-содержащих компонентов соответственно,

$$D_{AF} = \frac{D_A A + D_F F}{A_F}, \quad D_{FI} = \frac{D_F F + D_I I^0}{F_I}, \quad (3)$$

где  $D_A$ ,  $D_F$  и  $D_I$  — коэффициент диффузии атомов мышьяка, нейтральных As–I-пар и СМА соответственно.

При проведении низкотемпературной стадии диффузии (НТД) после высокотемпературной (ВТД) термодинамически равновесная концентрация СМА падает, что должно привести к соответствующему падению концентрации As–I-пар на поверхности. В этом случае источником избыточных СМА становятся As–I-пары и СМА, запасенные в объеме диффузионного слоя ранее — во время ВТД. Начальными условиями для уравнений (1) и (2) при НТД являются распределения суммарных концентраций мышьяк-содержащих и СМА-содержащих компонент непосредственно после окончания ВТД, т. е.

$$A_F(x, 0) = A_{FH}(x), \quad F_I(x, 0) = F_{IH}(x) \cong F_{IHS}, \quad (4)$$

<sup>¶</sup> E-mail: aleks\_ov@mailbox.alkor.ru

где индекс  $H$  обозначает высокотемпературную стадию диффузии, а индекс  $S$  — поверхностную концентрацию. В качестве граничных условий полагаем; для суммарной концентрации мышьяк-содержащих компонентов — условия отражения на обеих границах области решения ( $x = 0$  и  $x = L$ ); для суммарной концентрации нейтральных СМА-содержащих компонентов — условие отражения на дальней границе ( $x = L$ ) и концентрацию, соответствующую равновесной концентрации СМА ( $I_S^0 = I_{eq}^0$ ), на поверхности

$$\frac{\partial A_F(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial A_F(L, t)}{\partial x} = 0, \\ F_I(0, t) = F_{Ieq}, \quad \frac{\partial F_I(L, t)}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

При температурах диффузии концентрация As-I-пар много меньше концентрации примеси,  $F \ll A$ , поэтому  $A_F \cong A$  и уравнение (1) становится уравнением диффузии для мышьяка. Концентрации других диффузионных компонентов находятся из решения уравнения (2) путем использования соотношений локального равновесия  $I^- = k_I I^0 n$  и  $F = k_F A^+ I^-$ , где  $k_I$  — константа равновесия реакции образования отрицательно заряженных СМА,  $k_F$  — константа равновесия реакции образования нейтральных As<sup>+</sup>-I-пар,  $A^+$  — концентрация ионизованных атомов мышьяка,  $n$  — концентрация электронов.

В самом начале НТД происходит перераспределение СМА между СМА-содержащими компонентами в соответствии с условиями локального равновесия при новой более низкой температуре. В результате устанавливается неоднородное начальное распределение концентрации нейтральных СМА по глубине

$$I^0(x, 0) = \frac{F_{IH}(x)}{1 + k_{IF}A + n}, \quad (6)$$

где  $k_{IF} = k_I k_F$ . Из (6) получаем зависимость начального пересыщения по СМА от концентрации и глубины

$$a_I(x, 0) = \frac{1 + k_{IFH}A_S^+ n_S I_{eqH}^0}{1 + k_{IF}A^+ n I_{eq}^0} \quad (7)$$

и величину начального пересыщения по СМА на хвосте концентрационного распределения при малых концентрациях примеси,  $A^+ \ll 1/(k_{IF}n_i)$ ,

$$a_{IH}(0) = (1 + k_{IFH}A_S^+ n_S) \frac{I_{eqH}^0}{I_{eq}^0}. \quad (8)$$

Со временем НТД запас СМА, созданный при ВТД, сокращается вследствие стока на поверхность избыточных СМА и As-I-пар до тех пор, пока не установятся квазистационарные распределения по глубине  $F(x)$  и  $I^0(x)$  и пересыщение  $a_I(x)$ , определяемое только концентрацией примеси и температурой НТД,

$$a_I(x, \infty) = \frac{1 + k_{IF}A_S^+ n_S}{1 + k_{IF}A^+ n}. \quad (9)$$

На хвосте концентрационного профиля при малых концентрациях примеси пересыщение по СМА стремится к своему стационарному значению

$$a_{IH}(\infty) = 1 + k_{IF}A_S^+ n_S. \quad (10)$$

### 3. Параметры модели

Параметрами модели являются: концентрационная зависимость коэффициента диффузии мышьяка ( $D_A$ ), константа равновесия реакции образования отрицательно заряженных СМА ( $k_I$ ), константа равновесия реакции образования нейтральных As-I-пар ( $k_F$ ), энергия образования СМА ( $E_{fI}$ ), а также коэффициенты диффузии нейтральных As-I-пар ( $D_F$ ) и СМА ( $D_I$ ).

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в кремнии при равновесии по собственным точечным дефектам (СТД) для изоконцентрационных условий диффузии имеет вид [5]

$$D^* = D^0 + D^- = D_i^0 + D_i^- \left( \frac{n}{n_i} \right), \quad (11)$$

где  $D_i^0$  и  $D_i^-$  — парциальные собственные коэффициенты диффузии посредством СТД в нейтральном и отрицательно заряженном состояниях соответственно,  $n_i$  — собственная концентрация носителей. При неизоконцентрационных условиях на диффузию оказывают влияние внутреннее электрическое поле и кластерообразование,  $D_A^* = D^* f_E f_C$ , где  $f_E$  — фактор ускорения диффузии внутренним электрическим полем [7],  $f_C$  — фактор замедления диффузии, обусловленный кластерообразованием,  $f_C = A^+/A$  [8,9].

В отсутствие равновесия по СТД необходимо учитывать относительные пересыщения (недосыщения) по СМА и вакансиям, а также относительные доли непрямого межузельного и вакансионного механизмов диффузии As для различных зарядовых состояний СТД. При дуальном парном механизме коэффициент диффузии примеси может быть представлен в виде суммы  $D_A = D_{AV}^* a_V + D_{AI}^* a_I$ , где  $D_{AV}^*$  и  $D_{AI}^*$  — коэффициенты диффузии мышьяка посредством вакансий и СМА (или As-V- и As-I-пар) соответственно при равновесных условиях по СТД ( $D_A^* = D_{AV}^* + D_{AI}^*$ ),  $a_V$  и  $a_I$  — относительные пересыщения (или недосыщения) по вакансиям и СМА соответственно,  $a_V = V/V_{eq}$ ,  $a_I = I/I_{eq}$ ,  $V_{eq}$  и  $I_{eq}$  — термодинамически равновесные концентрации вакансий и СМА. При выполнении условия локального равновесия между вакансиями и СМА имеем  $IV = I_{eq}V_{eq}$ , откуда  $a_V = 1/a_I$ . Вклад в диффузию различных зарядовых состояний и вида пар можно учесть с помощью парциальных коэффициентов диффузии мышьяка и относительных долей вакансионной и межузельной составляющих диффузии,  $D_{AV}^* = f_V^0 D^0 + f_V^- D^-$ ,  $D_{AI}^* = f_I^0 D^0 + f_I^- D^-$ , где  $f_V^0$  и  $f_V^-$  — относительные доли составляющей диффузии посредством вакансий в соответствующих зарядовых состояниях,  $f_I^0$  и  $f_I^-$  — относительные доли составляющей диффузии посредством

СМА в соответствующих зарядовых состояниях, при этом  $f_V^0 + f_I^0 = 1$  и  $f_V^- + f_I^- = 1$ . Для собственных условий ( $A \ll n_i$ ) относительная доля непрямого межзельного механизма диффузии мышьяка при температурах 950–1100°C оценивается от  $0.28 < f_I < 0.44$  [5] до  $f_I = 0.45$  [10]. Поскольку при этих условиях, по данным [5],  $D_i^0 \cong D_i^-$ , принимаем  $f_I^0 \cong f_I^- \cong 0.4$ .

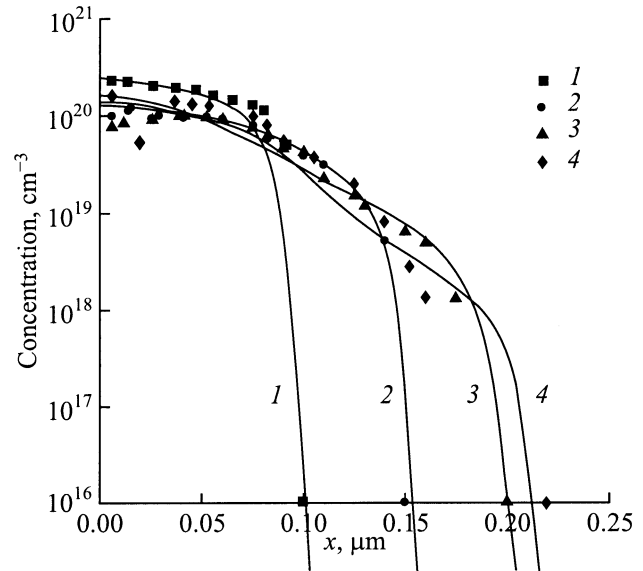
Константа перезарядки СМА  $k_I$  определяется уровнем отрицательно заряженных СМА в запрещенной зоне,  $(k_I)^{-1} = N_C \exp[-(E_C - E_I)/kT]$ , где  $N_C$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $(E_C - E_I)$  — положение уровня отрицательно заряженного СМА относительно дна зоны проводимости,  $E_I \cong E_C - 0.4$  эВ согласно оценкам [11].

Энергия образования СМА, константа образования нейтральных As–I-пар и коэффициенты диффузии нейтральных СМА и As–I-пар определялись из сопоставления расчетов с экспериментальными данными [2,3]. Энергия образования СМА определяет температурную зависимость начального пересыщения по СМА [см. (7), (8)] и была найдена по начальным участкам кинетик смещения  $p$ – $n$ -перехода при разных температурах НТД,  $E_{fI} = 2.9$  эВ. Константа  $k_F$  вместе с  $k_I$  определяет величину пересыщения по СМА при больших временах НТД [см. (9), (10)] и была найдена по кинетикам смещения  $p$ – $n$ -перехода при больших временах НТД:  $k_F = 1.1 \cdot 10^{-30} \exp(1.65/kT)$ , см<sup>3</sup>. Коэффициенты диффузии СМА и As–I-пары определяют скорость спада пересыщения по СМА и, соответственно, скорость выхода кинетик смещения  $p$ – $n$ -перехода на насыщение, а  $D_F$  также и форму профиля,  $D_I = 7.0 \cdot 10^{-12} \exp(-0.3/kT)$ , см<sup>2</sup>/с,  $D_F = 1.0 \cdot 10^{-9} \exp(-1.0/kT)$ , см<sup>2</sup>/с. Отметим, что по сравнению с НТД фосфора [6] имеем ту же энергию образования СМА (2.9 эВ) и близкие по порядку величины коэффициентов диффузии СМА при температурах НТД. Однако значения  $k_F$  и  $D_F$  для As более чем на 2 порядка меньше, чем для P при тех же энергиях связи (1.65 эВ) и миграции (1.0 эВ) примесно-межзельных пар. Этот результат можно связать с большим размером ионизованных атомов мышьяка по сравнению с атомами фосфора, что, по-видимому, затрудняет образование и миграцию As–I-пар в решетке кремния.

Дополнительным фактором, влияющим на коэффициент диффузии As при больших временах НТД, является падение концентрации электрически активного мышьяка в сильно легированной области концентрационного распределения вследствие распада твердого раствора As в Si. Параметры кинетики распада брались по данным [3].

#### 4. Результаты расчетов и обсуждение

Уравнения диффузии (1) и (2) с концентрационно-зависимыми коэффициентами диффузии (3), с начальными условиями (4) и граничными условиями (5) решались численно методом конечных разностей с использованием

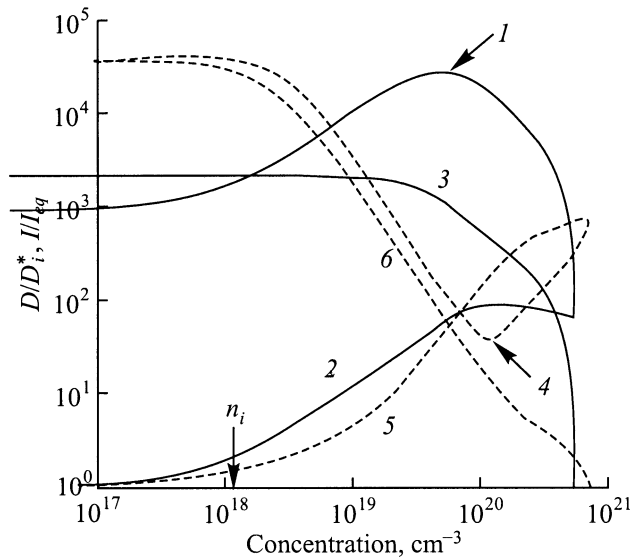


**Рис. 1.** Концентрационные распределения электрически активного мышьяка после ВТД (1) и последующей НТД (2–4). Температура диффузии, С: 1 — 1000, 2 — 700, 3 — 600, 4 — 500; время диффузии, ч: 1 — 0.12, 2 — 24, 3 — 170, 4 — 336. Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент [2,3].

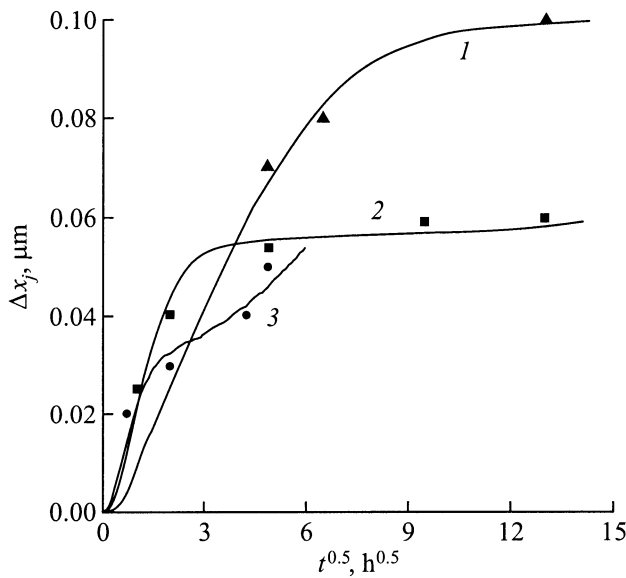
нейвной схемы. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными концентрационными профилями и кинетикой смещения  $p$ – $n$ -перехода при НТО из работ [2,3].

На рис. 1 представлены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) профили электрически активного As<sup>+</sup> после проведения диффузии As при высокой температуре (1000°C) и последующем отжиге при температурах 500, 600 и 700°C. Как видно из рисунка, расчет удовлетворительно описывает смещение профиля As в глубь при НТО. В отличие от НТД фосфора смещение профиля мышьяка происходит не в области хвоста распределения, а в средней части профиля. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости относительных коэффициентов диффузии (кривые 1, 2) и пересыщения по СМА (кривая 3) при НТД мышьяка в сравнении с соответствующими зависимостями при НТД фосфора (кривые 4–6). Коэффициенты диффузии отнесены к соответствующим собственным коэффициентам диффузии в условиях равновесия по СТД ( $D_i^* = D_i^0 + D_i^-$ ). Как видно из рисунка, для примеси As зависимость коэффициента диффузии от концентрации (кривая 1) имеет максимум, тогда как для P (кривая 4) при близких концентрациях примеси — минимум. Различный характер концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии As и P при сходном характере концентрационных зависимостей относительного пересыщения по СМА (кривые 3, 6) объясняется наличием значительной доли составляющей диффузии As посредством отрицательно заряженных СМА ( $f_I^-(As) \cong 0.4$ , тогда как для P в [6] имели  $f_I^- \cong f_I = 0$ ). В результате вместо падения коэффициента диффузии с уменьшением концентрации

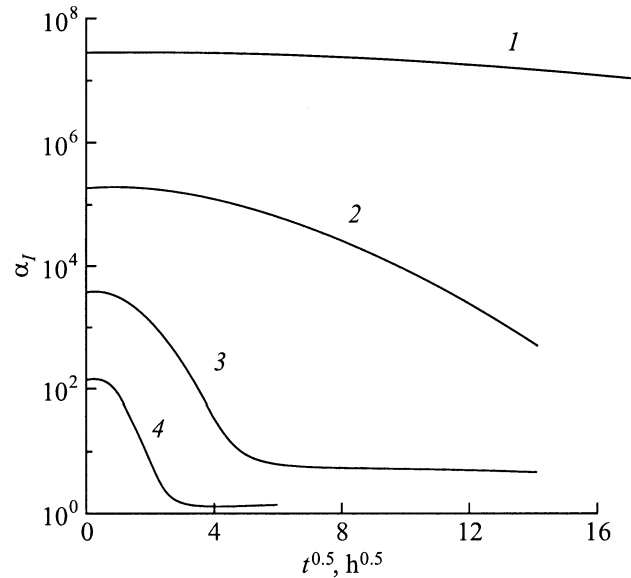
примеси, как в случае Р, имеем рост коэффициента диффузии в случае As. Рост продолжается вплоть до выхода зависимости  $a_I$  на насыщение, после чего в соответствии с концентрационной зависимостью (11) равновесного коэффициента диффузии As (кривая 2) происходит падение  $D_A$  до достижения концентрацией примеси, собственной концентрации носителей  $n_i$  при температуре НТД.



**Рис. 2.** Зависимости относительных коэффициентов диффузии (1, 2, 4, 5) и пересыщения по СМА (3, 6) от полной концентрации примеси при НТД As (1–3) и P (4–6) (ВТД:  $T_H = 1000^\circ\text{C}$ , НТД:  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{ч}$ ). Коэффициенты диффузии 2, 5 — при  $a_V = a_I = 1$ ; коэффициент диффузии 4 и пересыщение 6 — рассчитаны по модели [6].



**Рис. 3.** Зависимости смещения  $p-n$ -перехода от времени НТД. Температура НТД,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 600, 2 — 700, 3 — 800. Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент [3].



**Рис. 4.** Зависимости пересыщения по СМА от времени НТД. Температура НТД,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800.

На рис. 3 представлены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) кинетики смещения  $p-n$ -перехода  $\Delta x_j$  при НТД с температурами 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, расчет удовлетворительно описывает рост глубин залегания  $p-n$ -переходов при НТД. Быстрый рост  $\Delta x$  в начале НТД сменяется более медленным вследствие уменьшения пересыщения по СМА с увеличением длительности НТД. Зависимости пересыщения по СМА на хвосте распределения от времени НТД показаны на рис. 4. Как видно из рисунка, со временем происходит уменьшение пересыщения от начального значения, определяемого формулой (8), до стационарного значения, определяемого формулой (10). Падение пересыщения со временем связано со стоком на поверхность избыточных СМА и As-I-пар, запасенных в процессе предшествующей ВТД. С увеличением температуры НТД процесс стока, лимитируемый диффузией этих компонентов, ускоряется.

### 5. Заключение

Таким образом, на основе дуального парного механизма проведено численное моделирование низкотемпературной диффузии As из сильно легированного слоя кремния. Аномально высокая скорость диффузии связывается с избыточным СМА, запасенными в сильно легированном слое во время предшествующей ВТД преимущественно в составе As-I-пар. Отличные от фосфора концентрационные распределения мышьяка связываются с наличием значительной составляющей диффузии As посредством отрицательно заряженных СМА ( $f_I^-(As \cong 0.4)$ ). Это приводит к появлению максимума на концентрационной зависимости коэффициента диффу-

зии и смещению профиля в области средних концентраций. Замедление скорости смещения  $p-n$ -перехода со временем и ускорение этого процесса с увеличением температуры НТО объясняется стоком на поверхность избыточных СМА и As-пар, накопленных ранее при ВТД.

## Список литературы

- [1] S.M. Hu. In: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (London–N.Y., Plenum Press, 1973). [Пер. *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975)] ch. 5.
- [2] H. Shibayama, H. Masaki, H. Hashimoto. *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 230 (1975).
- [3] H. Shibayama, H. Masaki, H. Ishikawa, H. Hashimoto. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 742 (1976).
- [4] Н.Г. Вевюрко, Г.И. Юсупова. *Электрон. техн.*, сер. 2, вып. 1 (136), 63 (1980).
- [5] M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [6] О.В. Александров. *ФТП*, **35** (11), 1289 (2001).
- [7] Р.Ш. Малкович. *Математика диффузии в полупроводниках* (СПб, Наука, 1999) гл. 5.
- [8] S. Solmi, D. Nobili. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2484 (1998).
- [9] K. Tsukamoto, Y. Akasaka, K. Kijima. *Japan. J. appl. Phys.*, **19**, 87 (1980).
- [10] A. Ural, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6440 (1999).
- [11] W. Frank. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **23**, 23 (1975).

Редактор Л.В. Беляков

## Modelling of low temperature arsenic diffusion from a highly doped silicon layer

O.V. Aleksandrov

St. Petersburg State Electrotechnical University,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The modelling of low temperature (500–800°C) arsenic diffusion from a highly doped silicon layer was been made on the base of dual pair-defect mechanism. The anomalous high diffusion velocity is related to excess amount of self-interstitials that have been accumulated in the layer during preceding high-temperature stage of diffusion. The displacement of the concentration profile in an average concentration region is conditioned by the availability of a maximum on the concentration dependence of diffusivity and is likely caused a by significant contribution of arsenic diffusion by means of negatively charged self-interstitials ( $f_I^- \cong 0.4$ ).