

05;06;10;12

Влияние окислительных сред на диффузионно-сегрегационное перераспределение бора в системе термический диоксид кремния—кремний

© О.В. Александров,¹ Н.Н. Афонин²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleks_ov@mailbox.alkor.ru

² Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия
e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

(Поступило в Редакцию 10 июня 2002 г.)

Методами вторично-ионной масс-спектрометрии и численного моделирования исследовано диффузионно-сегрегационное перераспределение бора в системе диоксид кремния—кремний при окислении в различных средах. Получены данные о зависимости коэффициента сегрегации бора на межфазной границе (МФГ) SiO_2/Si и степени ускорения его диффузии в кремнии от типа окислительной среды („сухой кислород“, „влажный кислород“, а также наличие в ней паров соляной кислоты), ориентации поверхности кремния и температуры окислительного отжига. Предложена качественная модель явления, основанная на предположении о связи между генерацией неравновесных собственных междоузельных атомов и сегрегационным массопереносом бора через МФГ SiO_2/Si .

Введение

Применяемый в технологии кремниевых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем процесс термического окисления сопровождается сегрегацией легирующих примесей на движущейся межфазной границе раздела (МФГ) SiO_2/Si . Основное внимание в работах, посвященных исследованию этого явления, уделялось определению коэффициента сегрегации легирующих примесей m_s , характеризующего свойства МФГ с точки зрения сегрегационного массопереноса ($m_s = C''/C'$, где C' и C'' — концентрации примеси на МФГ SiO_2/Si со стороны SiO_2 и Si соответственно). В большинстве экспериментальных исследований сегрегации бора на МФГ SiO_2/Si в качестве окисляющей среды использовали сухой кислород [1–6]. Было получено, что коэффициент сегрегации бора растет с увеличением температуры и зависит от ориентации кремниевой подложки. В работе [7] обнаружено, что наличие даже небольшого количества паров воды в сухом кислороде ($2 \cdot 10^{-3} \%$) оказывает влияние на величину m_s и ее температурную зависимость.

Необходимо отметить существенное различие в величинах m_s , полученных разными авторами [2–7] для сходных условий эксперимента. Величину коэффициента сегрегации бора на МФГ SiO_2/Si в работах [1–5] определяли косвенно, анализируя конструктивно-технологические параметры приборных структур (слоевое сопротивление R_s и глубину залегания p – n -перехода x_j) [1–3] или концентрационные распределения примеси (КРП) бора в кремнии [4,5] в рамках аналитических моделей, описывающих диффузионно-сегрегационное перераспределение примесей в кремнии. Для получения аналити-

ческого решения при моделировании диффузии примеси в системе с движущимися границами раздела применяли ряд упрощающих предположений: пренебрегали движением МФГ [5], полагали параболический характер кинетики термического окисления кремния, постоянство коэффициента диффузии в нем примеси и определенный вид исходного ее распределения [1,2,4,5].

Непосредственно прямыми измерениями определить величину коэффициента сегрегации позволяет метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) по скачку аналитического сигнала на МФГ SiO_2/Si [6,7]. Однако ряд эффектов, возникающих в процессе ВИМС анализа (различие в выходах элементов одной массы из кремния и его диоксида, различие в скоростях их ионного травления, заряд поверхности образца и т.д. [8]), могут снижать достоверность получаемых данных. Отмеченные методические недостатки как косвенного [1–5], так и прямого [6,7] методов могли послужить причиной существенного разброса величин m_s , полученных разными авторами.

Повысить достоверность результатов экспериментальных исследований представляется возможным, применяя комплексный подход, основанный на анализе полученных методом ВИМС КРП бора в системе SiO_2 – Si в рамках численной диффузионно-сегрегационной модели, свободной от ограничений, присущих аналитическим моделям, и учитывающей влияние термического окисления на ускорение диффузии примесей в кремнии.

Экспериментально показано, что добавление паров HCL к сухому кислороду влияет на перераспределение бора в кремнии [9], однако сегрегация бора при окислении кремния в средах, содержащих соединения галогенов, не исследовалась. Цель настоящей работы

состояла в сравнительном исследовании влияния типа окислительной среды („сухой кислород“, „влажный кислород“, а также добавки в них паров HCl) на диффузионно-сегрегационное перераспределение бора в системе SiO₂–Si при термическом окислении кремния.

Методика эксперимента

При проведении эксперимента использовались пластины бездислокационного кремния марки КЭФ-5 ориентации (111), на которых предварительно был выращен слой термического диоксида кремния толщиной $W_{\text{ox}} = 0.1 \mu\text{m}$. В пластины внедрялись ионы бора с энергией 75 keV и дозой $5.3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$, после чего перед окислением слой маскирующего диоксида удалялся травлением. Образцы были подвергнуты термическому окислению в температурном диапазоне 1000–1100°C в средах „сухой O₂“, „влажный O₂“ и „влажный HCl“. Окисленную среду „сухой O₂“ получали, осушая кислород с помощью азотных ловушек до точки росы 213 К. Среду „влажный O₂“ получали путем пропускания кислорода через барьер, температура воды в котором поддерживалась на уровне 95°C. Окислительная среда „влажный HCl“ создавалась путем испарения слабой (1–3%) соляной кислоты на раскаленной спирали газогенератора, через который пропускали сухой кислород. Продолжительность окислительного отжига выбиралась с таким расчетом, чтобы толщина выросшего диоксида изменялась в пределах $W_{\text{ox}} = 0.1–0.2 \mu\text{m}$ и составляла в среде сухого кислорода 1–3 h, а среде „влажный O₂“ и „влажный HCl“ — 3.5–12 min.

Исследование образцов проводили методом ВИМС на ионном микроанализаторе „Camera IMS-300“, оборудованном энергоанализатором с полосой пропускания 100 eV, с использованием в качестве первичных ионов кислорода O₂⁺. Для уменьшения влияния основных методических ошибок количественного ВИМС анализа применяли специальные приемы, описанные в работе [8].

Дополнительно к полученным данным использовали КРП бора в кремнии, определенные методом ВИМС в работе [9] при окислении слоев кремния, имплантированных ионами В⁺ с энергией 50 keV и дозой $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$, в среде „сухого кислорода“, содержание паров HCl в котором варьировалось от 0 до 4%.

Математическая модель диффузионно-сегрегационного перераспределения примесей

Экспериментальные КРП бора, полученные методом ВИМС, анализировались в рамках модели диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в системе SiO₂–Si с движущимися границами раздела газ–SiO₂ $x_1(t)$ и SiO₂/Si $x_2(t)$. В пренебрежении диффузионным массопереносом в SiO₂ оно описывается

краевой задачей Стефана для уравнений

$$\partial C' / \partial t = \nabla((1 - \alpha)U_{\text{ox}}C'), \quad x_1 < x < x_2, \quad (1)$$

$$\partial C'' / \partial t = \nabla(D(C'')\nabla C''), \quad x_2 < x < l, \quad (2)$$

где t — время; x — координата, отсчитываемая от положения границы раздела SiO₂/Si в начальный момент времени $x_2(0)$ в глубь кремния; l — глубина области решения в кремнии, выбираемая из условия неизменности на ней концентрации примеси в течение всего отжига; α — отношение толщины окисленного кремния к толщине образовавшегося диоксида W_{ox} ($\alpha = 0.44$); $U_{\text{ox}} = dW_{\text{ox}}/dt$ — скорость окисления кремния; $\nabla = \partial/\partial x$ — оператор градиента; D — коэффициент диффузии примеси в кремнии.

Система уравнений (1), (2) дополнялась условием сопряжения на границе SiO₂/Si, отражающим закон сохранения общего количества примеси, проходящей через нее за счет ее движения и за счет градиента концентрации. В предположении равновесности процесса сегрегации оно имеет вид

$$D\nabla C'' + U_{\text{ox}}(\alpha - 1/m_{\text{seq}}) \cdot C'' = 0, \quad (3)$$

где m_{seq} — равновесный коэффициент сегрегации, определяемый как отношение концентраций примеси в Si и SiO₂ $m_{\text{seq}} = (C''/C')_{\text{eq}}$ на границе раздела фаз при термодинамически равновесном состоянии системы.

Для коэффициента диффузии примеси в кремнии необходимо учитывать его зависимость от концентрации самой примеси и от скорости окисления — диффузию, ускоренную окислением (ДУО). При моделировании ДУО будем полагать, что бор диффундирует в решетке кремния по дуальному вакансионно-непрямому междоузельному механизму. Коэффициент диффузии примеси в этом случае определяется соотношением [10]

$$D = D^*(f_V a_V + f_I a_I), \quad (4)$$

где D^* — коэффициент диффузии примеси в равновесных по собственным точечным дефектам (СТД) условиях; f_V и f_I — относительные доли диффузии по вакансионному и непрямому междоузельному механизмам соответственно ($f_V + f_I = 1$); $a_V = V/V_{\text{eq}}$ и $a_I = I/I_{\text{eq}}$ — коэффициенты пересыщения (или недосыщения) по вакансиям и собственным междоузельным атомам (СМА) соответственно; V_{eq} , I_{eq} , V , I — концентрации равновесных и неравновесных вакансий и СМА соответственно.

При условии локального равновесия в соответствии с законом действующих масс $a_V = 1/a_I$. Относительная доля диффузии бора по непрямому междоузельному механизму, согласно последним данным [11], составляет $f_I \cong 0.9$. Ввиду слабой временной зависимости ДУО [12] в (4) вместо текущей использовали усреднение концентрации СМА $a_I = \langle I \rangle / I_{\text{eq}}$ и предполагали, что оно не зависит от координаты в области локализации примесных распределений.

Величина коэффициента диффузии бора в кремнии в равновесных условиях по собственным точечным дефектам рассчитывалась с использованием концентрационной зависимости [13]:

$$D^* = h_e (D_i^0 + D_i^+ p/n_i), \quad (5)$$

где h_e — коэффициент ускорения диффузии внутренним электрическим полем; D_i^0 и D_i^+ — собственные парциальные коэффициенты диффузии по собственным точечным дефектам, находящимся соответственно в нейтральном и положительно заряженном состояниях; p — концентрация дырок, $p = 1/2[(C'' - C''_d) + \sqrt{(C'' - C''_d)^2 + 4n_i^2}]$; n_i — собственная концентрация носителей заряда при температуре диффузии, C_d — уровень легирования подложки донорной примесью.

Кинетика окисления описывалась линейно-параболической зависимостью

$$t = W_{ox}^2/k_p + W_{ox}/k_l, \quad (6)$$

где k_p и k_l — параболическая и линейная константы скорости окисления кремния; значения констант k_p и k_l брались из [14].

В качестве исходного использовалось экспериментальное или модельное распределение концентрации примеси, сформированное непосредственно после ионного внедрения в кремний или в двухслойную систему SiO₂-Si. Моделирование процесса ионной имплантации проводилось с помощью функции Пирсона типа 4 при использовании значений его моментов, приведенных в [15].

Численная реализация задачи для уравнений (1), (2) с равновесным граничным условием (4) осуществлялась на компьютере путем редукции ее с заменой переменных к задаче с неподвижными границами, которая решалась методом факторизации с использованием однородных неявных консервативных разностных схем [16].

Результаты эксперимента

Величина коэффициента сегрегации бора m_s и степень ускорения окислением диффузии бора в Si, оцениваемая параметром $a_1 = \langle I \rangle / I_{eq}$, определялись по наилучшему соответствию решения задачи (1)–(3) экспериментальным концентрационным распределением бора в системе SiO₂/Si. Пример подобного анализа приведен на рис. 1, где представлены экспериментальные КРП бора (точки 1–3) в сравнении с результатами моделирования (кривые 4–6) для окисления при температуре 1050°C в среде „сухой O₂“ (2, 5) и „влажный HCl“ (3, 6).

В результате ВИМС измерений и их анализа установлено, что в исследуемом температурном диапазоне коэффициенты диффузии и сегрегации бора в системе SiO₂-Si зависят от экспериментальных условий: среды окисленного отжига, ориентации поверх-

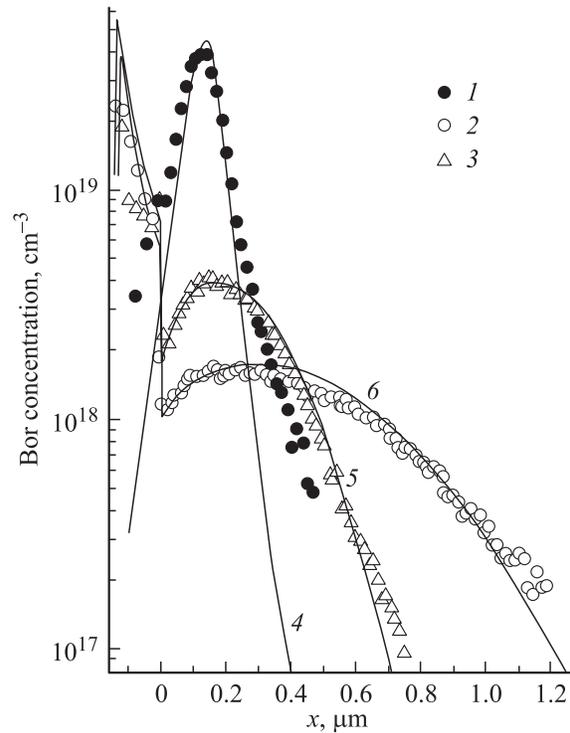


Рис. 1. Концентрационные распределения бора в системе SiO₂-Si после имплантации (B⁺, 75 keV, 5.31 · 10¹⁴ cm⁻²) через оксид толщиной 0.1 μm (1, 4) и отжига при температуре 1050°C в среде „сухой O₂“, 2 h (2, 5) и „влажный HCl“, 5 min (3, 6). Значки — эксперимент (ВИМС), кривые — расчет: 5 — $m_s = 0.19$, $a_1 = 2.4$; 6 — $m_s = 0.28$, $\alpha = 11$.

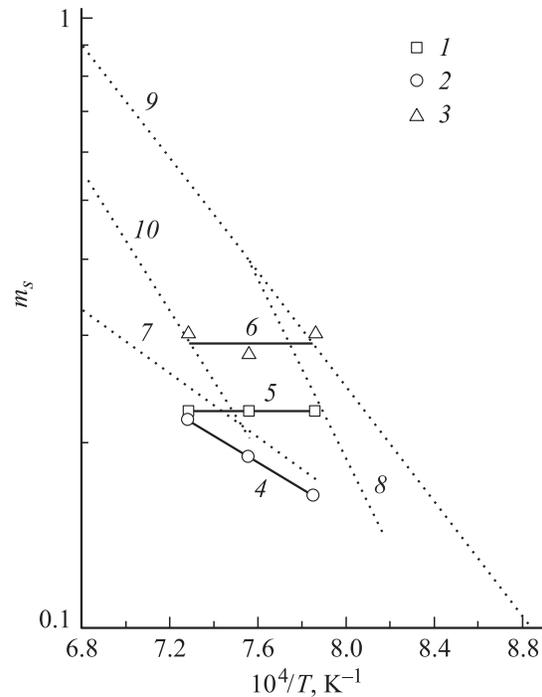


Рис. 2. Температурная зависимость m_s бора на МФГ SiO₂/Si(111). Значки — для окисления в среде: 1 — „сухой O₂“, 2 — „влажный O₂“, 3 — „влажный HCl“. Кривые — зависимости $m_s(T)$: 4 — (7), 5 — $m_s = 0.22$, 6 — $m_s = 0.29$, 7 — из [6], 8 — из [5], 9 — [3], 10 — [1].

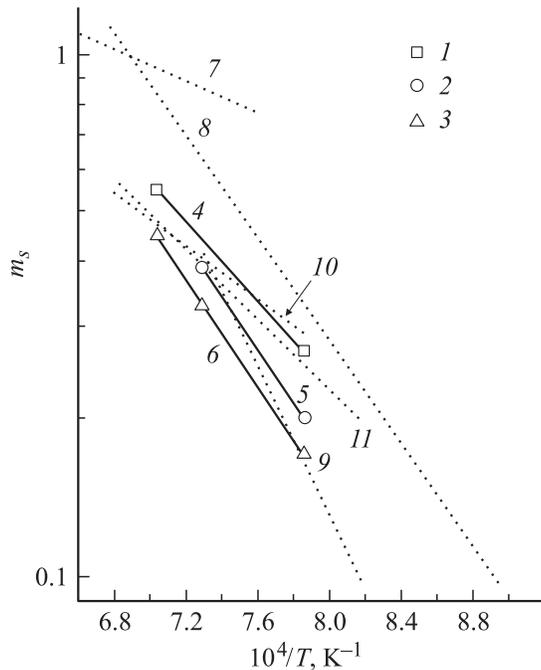


Рис. 3. Температурная зависимость m_s бора на МФГ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Значки — для окисления в среде „сухого O_2 “ с добавкой паров HCl : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 4%. Кривые — зависимости $m_s(T)$: 4 — (8), 5 — (9), 6 — (10), 7 — из [2], 8 — [3], 9 — [5], 10 — [6], 11 — [7].

ности Si и температуры. На рис. 2 приведена температурная зависимость коэффициентов сегрегации бора на МФГ $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ при окислении в исследуемых средах. Как видно из рис. 2, для коэффициентов сегрегации бора в исследуемом температурном диапазоне $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ выполняется соотношение: m_s („сухой O_2 “) $<$ m_s („влажный O_2 “) $<$ m_s („влажный HCl “). В случае отжига в „сухом O_2 “ величина коэффициента сегрегации изменяется в пределах $m_s = 0.16\text{--}0.22$; его температурная зависимость аппроксимируется формулой

$$m_s = 8.2 \exp(-0.43 \text{ eV}/kT). \quad (7)$$

При окислении во „влажном O_2 “ $m_s \cong 0.22$, во „влажном HCl “ $m_s \cong 0.3$ и в обоих случаях практически нет зависимости от температуры. Пунктом показаны зависимости, полученные в работах [3,5,6] для окисления в „сухом O_2 “ и в работе [1] для окисления в паре воды кремния ориентации (111). Отметим близость зависимости (7) для „сухого O_2 “ к соответствующей зависимости [6], также полученной методом ВИМС, но существенное отличие найденных зависимостей от соответствующих зависимостей [3,5] для „сухого O_2 “ и от зависимости [1] для пара H_2O , полученных косвенным методом.

На рис. 3 приведена температурная зависимость m_s на МФГ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ при окислении в среде „сухого O_2 “ с содержанием паров HCl от 0 до 4%, полученная из

обработки экспериментальных КРП бора в кремнии [9], в сравнении с данными работ [2,3,5–7] (пунктир) для окисления в „сухом O_2 “ кремния ориентации (100). При отсутствии паров HCl в „сухом O_2 “ экспериментальные данные описываются зависимостью

$$m_s = 2.3 \cdot 10^2 \exp(-0.74 \text{ eV}/kT). \quad (8)$$

Добавление паров HCl в среду „сухого кислорода“ уменьшает m_s , изменяя наклон зависимости $m_s(T)$,

$$m_s = 1.92 \cdot 10^3 \exp(-1.01 \text{ eV}/kT) \quad (9)$$

при добавлении 2% HCl и

$$m_s = 1.7 \cdot 10^3 \exp(-1.01 \text{ eV}/kT), \quad (10)$$

при добавлении 4% HCl в среду „сухого кислорода“.

Отметим близость зависимости (8) для „сухого O_2 “ к соответствующим зависимостям [6,7], полученным методом ВИМС, но имеется существенное отличие от зависимостей [2,3,5], полученных косвенным методом.

На рис. 4 приведены температурные зависимости степени ускорения ДУО бора a_I при окислении Si(111) и Si(100). Как видно из рис. 4, в исследуемых средах выполняется соотношение a_I („сухой O_2 “) $<$ a_I („влажный HCl “) $<$ a_I („влажный O_2 “) на Si(111) (кривые 1–3). Увеличение содержания HCl в „сухом O_2 “ вызывает уменьшение a_I на Si(100) (кривые 4, 5), несмотря на увеличение скорости окисления в 1.5 и 1.6 раза при добавлении в „сухой кислород“

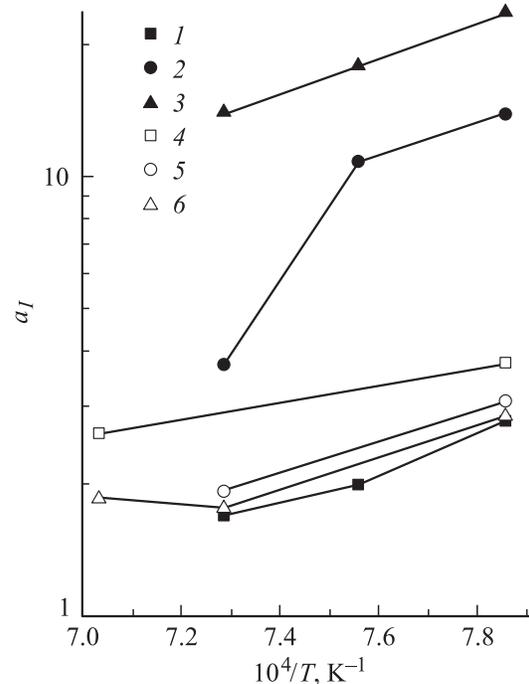


Рис. 4. Температурная зависимость a_I при окислении в среде „сухой O_2 “ (1), „влажный HCl “ (2), „влажный O_2 “ (3) для Si(111) и в сухом O_2 с добавкой HCl : 4 — 0, 5 — 2, 6 — 4% для Si(100).

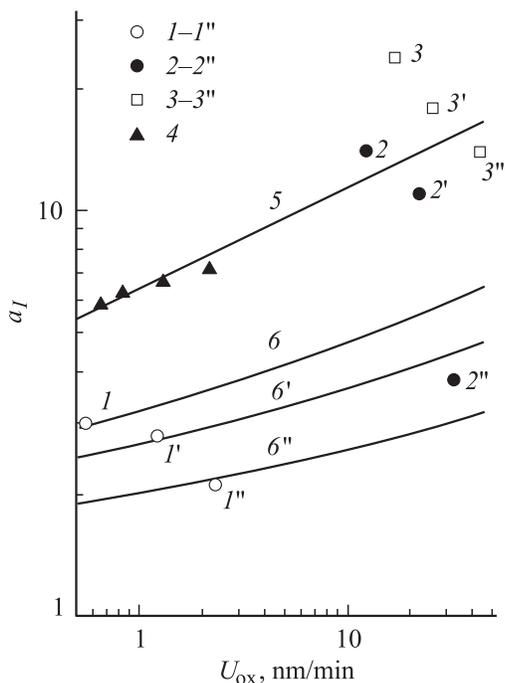


Рис. 5. Зависимость a_I от скорости окисления для отжига в среде „сухой O_2 “ ($1-1''$), „влажный HCl “ ($2-2''$), „влажный O_2 “ ($3-3''$), пар H_2O (4) [12]. Температура отжига, $^{\circ}C$: $1-5$ — 1000, $1'-6'$ — 1050, $1''-6''$ — 1100. Значки — эксперимент, кривые — эмпирические зависимости из работ [5] ($6-6''$) и [12] (5).

соответственно 2 и 4% паров HCl для условий эксперимента [9] при $T = 1000^{\circ}C$ согласно экспериментально определенным в [14] кинетическим зависимостям $W_{ox}(t)$.

На рис. 5 построены зависимости степени ускорения ДУО бора a_I от скорости окисления U_{ox} при различных условиях окисления. Как видно из рис. 5, для отжига в среде „сухой O_2 “ точки $1-1''$ достаточно хорошо соответствуют найденной в [5] зависимости $a_I \sim U_{ox}^{0.3}$ (кривые $6-6''$). Окисление в средах „влажный HCl “ и „влажный O_2 “ (точки $2-2''$, $3-3''$) удовлетворительно соответствует зависимости $a_I \sim U_{ox}^{0.25}$ (кривая 5), определенной в работе [12] для окисления в паре H_2O . Для всех исследуемых сред повышение температуры окислительного отжига вызывало уменьшение a_I , несмотря на увеличение средней скорости окисления $\langle U_{ox} \rangle$.

Обсуждение результатов

В результате измерения КРП бора методом ВИС и их численного анализа установлено, что коэффициент сегрегации бора m_s и степень ускорения диффузии a_I зависят от условий термического окисления: окислительной среды, ориентации поверхности кремния и температуры. А именно при одинаковых температурах m_s („сухой O_2 “) $<$ m_s („влажный O_2 ,“) $<$ m_s („влажный HCl “) (рис. 2); m_s („сухой O_2 “) $>$ m_s („сухой O_2 “

+ 2% HCl) $>$ m_s („сухой O_2 “ + 4% HCl) (рис. 3); a_1 („сухой O_2 “) $<$ a_1 („влажный HCl “) $<$ a_1 („влажный O_2 “) (рис. 4); a_1 („сухой O_2 “) $>$ a_1 („сухой O_2 “ + 2% HCl) $>$ a_1 („сухой O_2 “ + 4% HCl), а также для „сухого O_2 “ $m_s(100) > m_s(111)$ (ср. рис. 2 и 3), а $a_I(111) < a_I(100)$ (рис. 4).

Увеличение a_I при отжиге во „влажном O_2 “ по сравнению с отжигом в „сухом O_2 “ объясняется просто увеличением скорости окисления. Было найдено, что пересыщение по СМА, определяющее степень ускорения ДУО примесей В и Р в Si, а также рост окислительных дефектов упаковки $a_I \sim (U_{ox})^b$, где $b = 0.25-0.5$ [5,12]. Наши данные подтверждают этот результат, давая значения степени $b \cong 0.3$ в „сухом O_2 “ и $b \cong 0.25$ во „влажном O_2 “ и „влажном HCl “ (рис. 5).

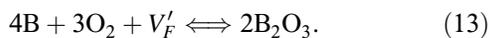
Объясняя изменение m_s бора при добавлении паров воды в кислород, Фэйр и Тсай [7] предполагали образование в SiO_2 на МГФ метаборной кислоты HBO_2 вместо оксида бора B_2O_3 . Химические превращения внутри твердых фаз предполагают потребление некоторого „свободного объема“ V_F в том случае, когда объем формульной единицы исходного вещества ($\Omega(Si) \cong 0.02 \text{ nm}^3$) меньше объема формульной единицы продукта реакции ($\Omega(SiO_2) \cong 0.044 \text{ nm}^3$). Поэтому полагаем, что при объяснении влияния среды окисления на m_s необходимо учитывать наличие „свободного объема“ в диоксиде кремния вблизи МГФ для обеспечения химического взаимодействия как кремния, так и бора с частицами окислителя, а также для того, чтобы формирующийся структурный фрагмент — кремний-кислородный тетраэдр SiO_4 и оксид бора смогли встроиться в сеточную структуру диоксида кремния. При этом реакции окисления кремния в „сухом O_2 “ и во „влажном O_2 “ будут соответственно иметь вид



Генерация „свободного объема“, согласно устоявшейся в литературе точке зрения [12,17], происходит за счет выталкивания атомов кремния в междоузлия с образованием избыточных междоузельных атомов кремния в диоксиде кремния и неравновесных СМА в кремнии. Добавление паров HCl в „сухой O_2 “ оказывает ускоряющее действие на кинетику окисления, вызывая увеличение скорости окисления. Возможной причиной этого может быть травление поверхности кремния парами HCl , в результате чего регулярные атомы кремния удаляются из узлов решетки на МГФ со стороны диоксида с образованием вакантных узлов, составляющих дополнительный „свободный объем“ для окисления кремния. Взаимодействие образующихся вакансий с междоузельными атомами кремния приводит к уменьшению концентрации последних. Об этом свидетельствует наблюдаемое ослабление ДУО бора в кремнии при увеличении содержания HCl (рис. 4, кривые 4–6). При окислении в среде „влажного кислорода“, когда доминирующим

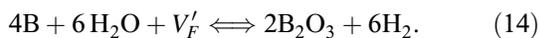
окислителем является пар H_2O , присутствие паров HCl приводит к эффективному замедлению скорости окисления, что связывают с понижением парциального давления паров воды [18]. Результатом является наблюдаемое ослабление ДУО бора в кремнии во „влажном HCl “ по сравнению с „влажным O_2 “ (рис. 4, кривые 2, 3).

Будем полагать, что независимо от вида окислительной среды примесные атомы бора вступают в химическое взаимодействие со свободными частицами окислителя с образованием своего оксида B_2O_3 . Поскольку молекулярный объем оксида бора ($\Omega(\text{B}_2\text{O}_3) \cong 0.063 \text{ nm}^3$), приходящийся на один атом бора, больше атомного объема кремния для образования оксида бора, так же как и для образования оксида кремния, необходимо потребление „свободного объема“ V'_F . В случае частиц кислорода как доминирующего окислителя оно происходит в соответствии с уравнением



Добавление паров HCl в „сухой кислород“ приводит к увеличению поставки „свободного объема“ V'_F , ускорению процесса окисления бора на МФГ со стороны диоксида в соответствии с реакцией (13) и, следовательно, к усилению сегрегационного массопереноса бора через МФГ SiO_2/Si из кремния в диоксид. Это проявляется в наблюдаемом уменьшении m_s при увеличении содержания HCl в окислительной среде (рис. 3).

В случае окисления в среде „влажное O_2 “, когда доминирующим окислителем являются молекулы H_2O , окисление бора также предполагает потребление необходимого „свободного объема“



Добавление паров HCl во „влажное O_2 “ приводит к понижению давления паров окислителя и в соответствии с реакцией (12) к замедлению скорости окисления и генерации „свободного объема“. Эта же причина в соответствии с реакцией (14) замедляет и образование B_2O_3 , приводя тем самым к ослаблению сегрегационного массопереноса бора через МФГ SiO_2/Si из кремния в диоксид. Это проявляется в наблюдаемом увеличении коэффициента сегрегации, m_s („влажное HCl “) $>$ m_s („влажное O_2 “) (рис. 2). Пониженная скорость окисления и травящий эффект в среде „влажное HCl “, как следствие, будут давать меньший уровень СМА и ДУО a_I („влажное HCl “) $<$ a_I („влажное O_2 “) по сравнению со средней „влажное O_2 “ (без добавки HCl).

Следует отметить, что на МФГ наряду с реакцией окисления бора может происходить реакция восстановления его из B_2O_3 свободными междоузельными атомами кремния:



Константа равновесия реакции (15) имеет вид

$$K = C_{\text{SiO}_2}^3 C_{\text{B}}^4 / C_{\text{Si}}^3 C_{\text{B}_2\text{O}_3}^2, \quad (16)$$

где C_{SiO_2} , C_{B} , C_{Si} , $C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ — концентрации соответствующих частиц.

Проведенный в [19] термодинамический расчет показал, что с ростом температуры константа равновесия реакции (15) уменьшается, приводя к уменьшению скорости восстановления бора кремнием. Эта тенденция должна приводить к эффективному увеличению скорости окисления бора в параллельно идущей реакции окисления (13), (14) и уменьшению m_s с увеличением температуры окислительного отжига, влияя таким образом на температурную зависимость m_s . При этом увеличение концентрации междоузельных атомов кремния с увеличением скорости окисления в соответствии с реакцией (15) будет приводить к увеличению скорости восстановления бора кремнием, ослаблению сегрегационного массопереноса бора через МФГ из кремния в диоксид, что объясняет увеличение величины m_s и ослабление ее температурной зависимости при отжиге в среде „влажное O_2 “ по сравнению с отжигом в „сухом O_2 “.

Определенное в настоящей работе влияние ориентации поверхности кремния на коэффициент сегрегации бора в системе $\text{SiO}_2\text{—Si}$ при окислении в „сухом O_2 “ $m_s(100) > m_s(111)$ соответствует результатам [3,6]. Отметим, что в [4,5] было найдено обратное соотношение, что может быть связано с косвенным методом определения m_s и с учетом влияния ориентации на ускорение диффузии бора при окислении.

Влияние ориентации на m_s объяснялось в [6] тем, что по крайней мере для одной из ориентаций измеренная величина m_s не является равновесной. Изменение характера сегрегационного процесса действительно возможно путем кинетического захвата примеси в надвигающийся диоксид, однако этот эффект имеет место при относительно низких температурах и высоких скоростях окисления [20,21]. В данном случае это привело бы к увеличению m_s для ориентации (111) с большей скоростью окисления, что противоречит экспериментальным данным [3,6] и нашим.

Сегрегационная теория, основанная на рассмотрении равновесной термодинамики химических реакций на МФГ [7], не предсказывает ориентационной зависимости m_s . Ее учитывают формально, путем задания ориентационной зависимости коэффициентов активности бора в диоксиде кремния без описания причин явления.

Окисление кремния ориентации (111) по сравнению с кремнием ориентации (100) характеризуется более высокой скоростью окисления $U_{\text{ox}}(111) > U_{\text{ox}}(100)$, что обусловлено более высокой поверхностной плотностью доступных связей на поверхности (111). Однако для ДУО бора, наоборот, имеем $a_I(111) < a_I(100)$ (рис. 4, кривые 1, 4). Этот результат может быть обусловлен, с

одной стороны, исчезновением ориентационной зависимости скорости окисления при параболическом режиме окисления, а с другой стороны, повышенной поверхностной плотностью ловушек — стоков на поверхности Si(111) для избыточных междоузельных атомов кремния [17]. Поэтому МФГ SiO₂/Si(111) по сравнению с МФГ SiO₂/Si(100) будет характеризоваться меньшей эффективной скоростью генерации СМА и соответственно большей скоростью генерации „свободного объема“. Это в соответствии с реакцией (13) проявится в ускорении процесса окисления бора на МФГ со стороны диоксида и, следовательно, в усилении сегрегационного массопереноса бора через МФГ SiO₂/Si из кремния в диоксид кремния, что и приводит к соотношению $m_s(111) < m_s(100)$.

Выводы

Таким образом, с помощью комплексного подхода, основанного на получении КРП примеси в системе SiO₂–Si методом ВИМС и их анализе в рамках численной диффузионно-сегрегационной модели, исследовано диффузионно-сегрегационное перераспределение бора при термическом окислении кремния в различных средах. Получены данные о зависимости коэффициента сегрегации бора на межфазной границе SiO₂/Si и степени ускорения его диффузии в кремнии от типа окислительной среды („сухой O₂“, „влажный O₂“, а также добавки в них паров HCl), ориентации поверхности кремния и температуры окислительного отжига. Установлено, что присутствие паров HCl в „сухом кислороде“ увеличивает, а во „влажном кислороде“ уменьшает сегрегационный массоперенос бора через МФГ из кремния в диоксид кремния при ослаблении ДУО в обоих случаях. На основе полученных экспериментальных данных предложена качественная модель явления, основанная на предположении о связи между генерацией неравновесных СМА при термическом окислении и сегрегационным массопереносом бора через МФГ SiO₂/Si.

Авторы благодарят А.П. Коварского за проведение измерений КРП бора методом ВИМС.

Список литературы

- [1] Prince J.L., Schwettmann F.N. // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121. N 5. P. 705–710.
- [2] Murarka S.P. // Phys. Rev. 1975. Vol. B12. N 6. P. 2502–2519.
- [3] Antoniadis D.A., Gonzales A.G., Dutton R.W. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 5. P. 813–819.
- [4] Masetti G., Solmi S., Soncini G. // Solid State Electron. 1976. Vol. 19. N 6. P. 545–546.
- [5] Miyake M., Harado H. // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. N 5. P. 1097–1103.
- [6] Colby J.W., Katz L.E. // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. N 3. P. 409–412.
- [7] Fair R.B., Tsai J.C.C. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 12. P. 2050–2058.
- [8] Александров О.А., Афонин Н.Н., Коварский А.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 181–184.
- [9] Sabrahmanyam R., Hishman Z., Fair R.B. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 10. P. 4804–4807.
- [10] Fahey P.M., Griffin P.B., Plummer J.D. // Rev. Modern Phys. 1989. Vol. 61. N 2. P. 289–384.
- [11] Ural A., Griffin P.B., Plummer J.D. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 9. P. 6440–6446.
- [12] Jeng N., Dunham S.T. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. N 5. P. 2049–2053.
- [13] Ho C.P., Plummer J.D., Hansen S.E. et al. // IEEE Trans. on Electron. Dev. 1983. Vol. ED-30. N 11. P. 1438–1453.
- [14] Hess D.W., Deal B.E. // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124. N 5. P. 735–739.
- [15] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. и др. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоиздат, 1985. 248 с.
- [16] Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
- [17] Hu S.M. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 4. P. 1567–1573.
- [18] Deal B.E. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 4. P. 576–581.
- [19] Зайцев В.Я. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 963.
- [20] Александров О.А., Афонин Н.Н. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 19–23.
- [21] Александров О.А., Афонин Н.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. № 2. С. 128–131.