

На правах рукописи



АФОНИН Николай Николаевич

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКСИДИРОВАНИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Специальность 02.00.21 - химия твёрдого тела

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Воронеж - 2004

Работа выполнена в Воронежском государственном педагогическом университете.

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Ховив Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Даринский Борис Михайлович,

доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник
Кецко Валерий Александрович

доктор химических наук, профессор
Яценко Олег Борисович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

Защита состоится 7 декабря 2004 г. в 15.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.038.19 в Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 243.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «28» октября 2004 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.038.19
доцент



Крысин М.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Интенсивное развитие твердотельной электроники характеризуется тенденциями к возрастанию функциональной и технологической интеграции и к уменьшению потребляемой мощности полупроводниковых приборов (ППП) и интегральных микросхем (ИМС). Они проявляются в уменьшении геометрических размеров активных областей приборных структур, уменьшении глубины залегания р-п-переходов, всё большем приближении их к поверхности кристалла. При этом получение необходимых электрических характеристик и обеспечение высокого качества изделий требует повышения уровня легирования примесных слоев, понижения температуры и сокращения продолжительности диффузионно-окислительных отжигов. В связи с этим возрастает влияние процессов, формирующих концентрационное распределение легирующих примесей в приповерхностной области кремния, на электрические параметры и качество изделий в целом.

Процесс термического оксидирования кремния как способ, позволяющий добиться наиболее высоких характеристик системы диоксид кремния — кремний ($\text{SiO}_2\text{-Si}$), на протяжении многих лет является объектом широкого изучения. К наименее изученным явлениям, связанным с термическим оксидированием, относится явление диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующих примесей в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Это явление приводит к появлению скачка в концентрационном распределении на движущейся межфазной Границе (МФГ) SiO_2/Si и играет определяющую роль в формировании концентрационного распределения примесей в её окрестности. Недостаточная изученность явления затрудняет установление адекватной количественной связи между режимами и последовательностью диффузионно-окислительных операций и концентрационным распределением основных легирующих примесей (В, Р, As, Sb) в приповерхностной области кремния, а также конструктивно-технологическими и электрическими параметрами приборных структур.

Экспериментальные исследования явления были направлены в основном на определение в равновесном приближении величины коэффициента сегрегации m_s примесей на МФГ SiO_2/Si , как параметра, характеризующего её сегрегационные свойства. Большинство работ было посвящено сегрегационному поведению примеси бора, однако для сходных условий эксперимента литературные данные дают большой разброс величин m_s . Отсутствуют и общепринятые данные и о константе массопереноса легирующих примесей через МФГ SiO_2/Si . Практически отсутствуют экспериментальные данные, характеризующие сегрегационный перенос примесей через МФГ SiO_2/Si при термическом оксидировании кремния в различных окислительных средах.

При термическом оксидировании в поведении основных легирующих примесей проявляется ряд особенностей. Экспериментальными исследованиями было установлено влияние термического оксидирования на диффузионный перенос примесей в кремнии, усиливающееся при **повышении температуры**. Эта



особенность экспериментально исследована достаточно обстоятельно. Причиной явления согласно доминирующей в литературе точке зрения служит активность движущейся МФГ SiO_2/Si как места генерации структурных дефектов - междоузельных атомов кремния. Однако в теоретическом плане особенности и механизмы диффузии примесей в кремнии при термическом окислении исследованы недостаточно полно. Отсутствуют модельные представления, позволяющие количественно описать ослабление диффузии, ускоренной окислением в условиях высокой концентрации примеси, а также в условиях присутствия в системе изовалентной примеси германия.

Недостаточно полно экспериментально исследовано явление образования узкого приповерхностного пика концентрации (ППК) донорных примесей на МФГ SiO_2/Si в процессе их перераспределения при термическом окислении в условиях высокой концентрации. Явление наблюдается вместе с "обычным" оттеснением донорной примеси в сторону кремния и в этом плане представляет собой сегрегационную аномалию. Предлагаемые качественные модели его, как правило, содержат физически необоснованные предположения. Не разработана количественная модель, позволяющая непротиворечивым образом описать весь комплекс экспериментально наблюдаемых закономерностей образования ППК.

Не развиты диффузионно-сегрегационные модели, позволяющие описать перераспределение примеси в системе с движущейся МФГ в условиях отклонения характера сегрегационного процесса от равновесного состояния.

Особенности и закономерности диффузионно-сегрегационного поведения легирующих примесей при термическом окислении кремния необходимо учитывать при изготовлении ППП и ИМС, в которых они определяют ряд конструктивно-технологических и электрических параметров и могут являться причиной их невоспроизводимости и деградации. Для этого наряду с совершенствованием технологии окисления и легирования необходимо дальнейшее, более полное изучение общих закономерностей процессов диффузии и сегрегации в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$. На его основе необходима разработка адекватных физико-химических и математических моделей процессов окисления и легирования, учитывающих особенности диффузии и сегрегации и служащих для проектирования и изготовления изделий твердотельной электроники на основе кремния. Представляет как научный, так практический интерес установление количественной связи между электрическими параметрами интегральных транзисторных МДП структур и последовательностью и режимами диффузионно-окислительных операций.

Таким образом, исследование перераспределения легирующих примесей при термическом окислении кремния представляет собой актуальную проблему химии твёрдого тела, а решение её имеет большую практическую значимость.

Целью работы является установление фундаментальных закономерностей механизма диффузии и сегрегации основных легирующих примесей при термическом окислении монокристаллического кремния в различных условиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены **основные задачи**:

1. Экспериментальное исследование особенностей и закономерностей поведения основных легирующих примесей в системе диоксид кремния - кремний, проявляющихся при их высоких концентрациях, больших скоростях оксидирования, а также при изменении типа окислительной среды.

2. Разработка физико-химических и математических моделей, описывающих особенности и закономерности механизма диффузионно-сегрегационного перераспределения основных легирующих примесей в системе диоксид кремния - кремний.

3. Численный анализ экспериментальных результатов в рамках разработанных моделей и получение данных о величинах основных параметров, характеризующих исследуемый процесс.

4. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния перераспределения примесей в процессе диффузионно-окислительных операций при формировании активных областей интегральных МДП транзисторов, определяющих их параметры.

Научная новизна работы заключается в том, что в результате выполнения экспериментального исследования поведения основных легирующих примесей в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при термическом оксидировании монокристаллического кремния впервые установлен ряд новых закономерностей и более полно исследован ряд известных эффектов. Это позволило разработать адекватные физико-химические и количественные математические модели изучаемого явления. Научная новизна результатов заключается в следующем.

1. Предложен комплексный подход к экспериментальному исследованию механизма диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующих примесей в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, основанный на получении концентрационных распределений легирующей примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и их анализе в рамках численной модели, учитывающей сопутствующие переносу эффекты. Это позволило повысить достоверность и точность экспериментального определения характеристических параметров диффузионно-сегрегационного процесса - коэффициентов сегрегации, диффузии, массопереноса.

2. При исследовании диффузионно-сегрегационного перераспределения ионно-имплантированного бора в условиях термического оксидирования монокристаллического кремния:

- впервые получены систематические 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 O_2 , влажный O_2 , а также добавок в них паров HCl), ориентации поверхности кремния и температуры окислительного отжига.

- впервые установлено, что присутствие паров HCl в сухом кислороде увеличивает, а во влажном кислороде уменьшает сегрегационный перенос бора че-

рез МФГ из кремния в диоксид кремния при ослаблении диффузии, ускоренной окислением (ДУО) в обоих случаях.

- впервые предложена качественная модель явления, основанная на предположении о реакционном характере сегрегационного процесса и о связи между генерацией неравновесных собственных междоузельных атомов (СМА) при термическом окислении и переносом бора через МФГ SiO_2/Si .

3. Обнаружен эффект аномального обеднения приповерхностной области кремния бором в процессе диффузии из боросиликатного стекла (БСС) в условиях образования на первой стадии обогащенного бором пограничного слоя "SiB-фазы" на границе раздела БСС-кремний.

4. В результате экспериментального исследования перераспределения донорных примесей фосфора и сурьмы в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при термическом окислении ионно-имплантированных слоев кремния с высокой концентрацией примеси:

- установлены закономерности образования на МФГ SiO_2/Si со стороны кремния узкого (10-15 нм) приповерхностного пика концентрации донорных примесей в зависимости от температуры и среды отжига,

- получены зависимости коэффициента сегрегации фосфора на МФГ SiO_2/Si от температуры и типа среды окислительного отжига (сухой O_2 , влажный O_2),

- впервые установлено, что изменение сегрегационного перераспределения фосфора на МФГ коррелирует с параметрами переходной ускоренной диффузии ионно-имплантированного фосфора,

- разработана физико-химическая и математическая модель сегрегации фосфора в системе SiO_2/Si , основанная на предположении о реакционном характере сегрегационного процесса и учитывающая влияние избыточных собственных точечных дефектов в имплантированном слое кремния на процесс окисления и захвата примеси растущим диоксидом кремния.

5. Разработана количественная модель перераспределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, учитывающая неравновесный характер сегрегационного процесса, обусловленный кинетическим захватом примесных частиц движущейся МФГ в растущую плёнку диоксида кремния. Модель позволяет описать особенности перераспределения фосфора в условиях низкотемпературного окислительного отжига при высоких скоростях роста диоксида $V_{\text{ок}}$. Путем численного анализа экспериментальных данных определены величина и температурная зависимость коэффициента массопереноса h , фосфора на МФГ $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Предложен практический критерий равновесности сегрегационного процесса: $r = h/V_{\text{ок}} > 10$, при котором коэффициент сегрегации хотя и не достигает своей равновесной величины, но основная часть фосфора при окислении остается в кремнии. Модель позволяет описать концентрационные распределения бора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ в условиях окисления под давлением при высоких скоростях роста диоксида. В рамках модели экспериментально наблюдаемая зависимость отношения текущих концентраций бора на МФГ $m_i = C_{\text{Si}}/C_{\text{ок}}$ от давления окислителя может быть

объяснена исключительно изменением скорости окисления при неизменном равновесном коэффициенте сегрегации m_s^{eq} .

6. Разработана физическо-химическая и математическая модель накопления примеси фосфора в приповерхностной области кремния, предполагающая миграцию примеси в кремнии по вакансионному, в составе Е-центров, механизму, учитывающая неполную электрическую активацию фосфора при высокой концентрации путём кластеризации, и миграцию подвижных диффузионных компонент - вакансий и Е-центров к поверхности под действием поверхностного потенциала. Модель использует численное, методом конечных разностей, решение краевой задачи для системы диффузионно-кинетических уравнений, описывающих поведение примеси и дефектов в кремнии. Модель впервые позволяет количественно описать экспериментальную зависимость относительной высоты ППК от концентрации примеси, и позволяет объяснить следующие закономерности: существование времени установления $t_{\text{уст}}$, когда высота пика растёт со временем, отсутствие зависимости высоты и ширины ППК от времени при $t > t_{\text{уст}}$, слабое влияние среды отжига на высоту ППК, а также подавление ППК при компенсационном легировании бором.

7. Впервые разработана количественная модель ослабления диффузии, ускоренной окислением (ДУО) в сильно легированных слоях кремния, в которой причиной уменьшения ДУО полагается объёмная рекомбинация избыточных собственных междоузельных атомов (СМА) на центрах, связанных с легирующей примесью. Показано, что увеличение скорости рекомбинации с ростом уровня легирования приводит к уменьшению поверхностной концентрации избыточных СМА, генерируемых на МФГ SiO_2/Si при термическом окислении кремния. Численным анализом в рамках модели экспериментальных концентрационных распределений и зависимостей относительного коэффициента ДУО $\langle D_{\text{O}_2} \rangle / D_{\text{N}_2}$ для примесей бора и фосфора при донорном и акцепторном изоконцентрационном легировании определены константы скорости рекомбинации избыточных СМА. Оценки радиусов взаимодействия показывают, что наиболее вероятными центрами захвата СМА являются пары легирующей примеси с вакансиями. В рамках модели дано объяснение влияния на ДУО слабо легированного слоя на поверхности сильно легированного. Численным анализом в рамках модели экспериментальных концентрационных распределений показано, что ослабление эффекта ДУО примесей В и Р в присутствии дополнительной примеси Ge лучше описывается посредством учёта объёмной рекомбинации СМА на германиевых центрах, чем влиянием Ge на скорость поверхностной генерации СМА на МФГ SiO_2/Si . Определены параметры рекомбинации СМА на германиевых центрах при температуре 1173 и 1273 К. Предполагается, что центрами рекомбинации могут являться комплексы Ge-V, для которых оценена энергия связи ~ 1 эВ. Обнаружено, что присутствие Ge в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ вызывает ослабление сегрегационного переноса бора через МФГ SiO_2/Si , приводя к уменьшению количества бора, переходящего из крем-

ния в диоксид кремния, что отражается в увеличении коэффициента сегрегации бора m_s .

8. Развита модельные представления, основанные на рассмотрении системы, состоящей из монокристаллического кремния, находящегося на нём слоя диоксида кремния и тонкого переходного слоя между ними. Впервые разработана количественная модель термического оксидирования, учитывающая процессы диффузии частиц окислителя с внешней границы стехиометрического оксида как из неограниченного источника к его границе с пограничным нарушенным слоем, сегрегационный переход частиц окислителя в нарушенный слой и при достижении критической концентрации образование "элементарного" слоя оксида. В рамках разработанной модели в диапазоне температур $T = 1223 - 1423$ К численно проанализированы экспериментальные данные по кинетике термического оксидирования кремния в сухом и влажном кислороде, и установлена температурная зависимость толщины "элементарного" слоя оксида.

Научная ценность работы состоит в том, что решена важная научная проблема, связанная с исследованием особенностей и закономерностей поведения основных легирующих примесей в системе **SiO₂-Si** при термическом оксидировании монокристаллического кремния в различных окислительных средах, выявлена роль точечных дефектов в процессах диффузии и сегрегации, и разработаны физико-химические и математические модели этих процессов.

Разработанные физико-химические модели позволяют существенно расширить теоретические представления о механизмах перераспределения легирующих примесей в гетерогенных системах с движущейся границей раздела, о поведении основных легирующих примесей в диффузионных и имплантированных слоях кремния.

Практическая ценность работы состоит в следующем:

1. Полученные в работе экспериментальные результаты по поведению основных легирующих примесей при термическом оксидировании кремния позволяют оказывать целенаправленное влияние на концентрационные распределения примеси в системе **SiO₂-Si**, усовершенствовать диффузионно-окислительные операции при производстве кремниевых полупроводниковых приборов и ИМС.

2. Разработанные численные модели, описывающие перераспределение легирующих примесей в системе **SiO₂-Si** на операциях планарного технологического процесса реализованы в ряде компьютерных прикладных программ. Они позволяют усовершенствовать существующие прикладные программы физико-технологического моделирования кремниевых ППП и ИМС, повысить качество проектирования и разработки изделий.

3. Предложен способ управления величиной порогового напряжения МДПТ, учитывающий перераспределение примесей в подзатворной области МДПТ-структуры во время термических обработок.

Положения, выносимые на защиту:

1. Характеристики окислительной среды при термическом оксидировании монокристаллического кремния оказывают существенное влияние на перенос и

сегрегацию примесей бора и фосфора через межфазную границу диоксид кремния - кремний, что проявляется в изменении величины и параметров температурной зависимости коэффициентов сегрегации бора и фосфора.

2. Аномальное обеднение бором приповерхностной области кремния при отжиге в окислительной среде связано с присутствием пограничного слоя "SiB-фазы" в системе боросиликатное стекло (БСС) - кремний, что вероятнее всего обусловлено образованием в процессе оксидирования слоя слаболегированного БСС.

3. При термическом оксидировании сильнолегированного кремния на МФГ SiO_2/Si наблюдается локальное накопление донорных примесей с образованием приповерхностного пика концентрации. Экспериментально установлено, что накопление фосфора имеет место в узкой приповерхностной области у МФГ SiO_2/Si со стороны кремния; оно усиливается с уменьшением температуры окислительного отжига; эффект имеет место при отжиге не только в окислительной, но и в инертной среде.

4. Количественная модель неравновесного диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующей примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, учитывающая кинетический захват примесных частиц растущим слоем диоксида кремния, позволяющая адекватно описать поведение фосфора при низкотемпературном оксидировании сильнолегированного кремния во влажном кислороде и бора при оксидировании кремния в парах воды под давлением.

5. Физико-химическая и математическая модели процесса накопления фосфора в приповерхностной области кремния при термоотжигах, предполагающая миграцию примеси в кремнии по вакансионному, в составе E-центров, механизму, и учитывающая миграцию подвижных диффузионных компонент - вакансий и E-центров к поверхности под действием поверхностного потенциала и комплексообразование при высокой концентрации примеси, позволяет количественно описать экспериментальную зависимость приповерхностного накопления от концентрации примеси в кремнии.

6. Причина ослабления диффузии, ускоренной окислением в сильнолегированных слоях кремния - объёмная рекомбинация избыточных неравновесных СМА на центрах, связанных с легирующей примесью. Разработанные в рамках этого подхода физико-химические и количественные математические модели позволяют описать диффузионное перераспределение бора и фосфора при донорном и акцепторном изоконцентрационном легировании кремния, а также совместное диффузионно-сегрегационное перераспределение бора и фосфора с германием в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

7. Существует количественная связь между диффузионно-сегрегационным перераспределением фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ и пороговым напряжением р-канального МДП транзистора.

Личный вклад автора. Результаты работы получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором ставились цели и задачи исследования, решение которых позволило сформулировать выносимые на защиту по-

ложения. Он принимал непосредственное участие в эксперименте, разрабатывал физико-химические модели, проводил расчёты с использованием численных методов, а также обрабатывал и обобщал результаты, формулировал выводы.

В работе использована методика ВИМС-анализа концентрационных распределений примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, разработанная А.П. Коварским.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзных и Всероссийских конференциях, в том числе, на I и II Всесоюзных конференциях "Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов" (Кишинев, 1982, 1986), на Всесоюзной научной конференции "Прием сверхнизкочастотных колебаний и устройства для их обработки" (Воронеж, 1983), на VI Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, 1988), на IX Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000, (Москва, 2000), на 1-й Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" (ФАГРАН-2002) (Воронеж, 2002), и на следующих международных конференциях и симпозиумах: международной конференции "Физические процессы в неупорядоченных полупроводниковых структурах" US'99 (Ульяновск, 1999), на 3-ей и 4-ой Международных конференциях "Рост кристаллов: проблемы прочности и массопереноса" (Обнинск, 1999, 2001), на Международной конференции "Физические процессы в неупорядоченных структурах" (Ульяновск, 1999) и на Международном симпозиуме "Фото- и электролюминесценция в полупроводниках и диэлектриках" (Санкт-Петербург, 2001), III и IV Международных конференциях "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2002, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 36 печатных работ, включая 23 статьи, 12 докладов на конференциях и симпозиумах и 1 авторское свидетельство.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из 6 разделов, включая введение и заключение, и списка литературы, включающего 319 наименований. Общий объём диссертации составляет 335 страниц текста, включая 60 рисунков и 5 таблиц.

Основное содержание работы

В главе 1 "*Введение*" обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, защищаемые положения, научная новизна и практическая ценность работы, приведены сведения об апробации работы и публикациях автора.

В главе 2 "*Аналитический обзор*" даётся анализ состояния экспериментальных и теоретических исследований в рассматриваемой области. Рассматриваются факторы, влияющие на перераспределение примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, анализируются потоки примеси и составляется уравнение баланса потоков на межфазной границе SiO_2/Si . Проводится критический обзор экспери-

ментальных исследований сегрегации примесей на межфазной границе SiO_2/Si . Рассматривается влияние различных факторов на перераспределение легирующих примесей и генерацию собственных точечных дефектов (СТД) при термическом оксидировании кремния. В обзоре приводятся экспериментальные данные по исследованию влияния условий окисления на диффузионно-сегрегационный процесс. Приведены экспериментальные результаты по исследованию неравновесной сегрегации примесей и ускоренной термическим оксидированием диффузии примесей в кремнии. Обобщаются существующие представления о физико-химических механизмах генерации СТД на МФГ SiO_2/Si при термическом оксидировании кремния.

Рассмотрен эффект локального накопления донорных примесей с образованием приповерхностного пика концентрации (ППК) у МФГ SiO_2/Si . Дается критика качественных моделей этого эффекта.

Рассматриваются вопросы математического моделирования перераспределения примесей при термооксидировании кремния. Отмечается специфика краевых задач, описывающих перераспределение примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ с движущимися границами раздела. Проводится краткий обзор математических моделей процесса, использующих аналитическое решение уравнения диффузии, и анализируются их недостатки. Обосновывается необходимость применения численных моделей при реализации метода математического моделирования при экспериментальном исследовании процесса. Рассматриваются проблемы и способы численного решения содержащих нелинейные уравнения диффузии краевых задач с движущимися границами раздела.

На основании анализа литературных данных сделаны выводы, определившие цель и основные задачи работы.

В главе 3 "Экспериментальное исследование диффузионно-сегрегационного перераспределения примесей при термическом оксидировании кремния" описана методика приготовления экспериментальных образцов с помощью диффузии и имплантации, а также методика определения параметров легированных слоев - глубины $p\text{-}n$ перехода, поверхностного сопротивления, поверхностной концентрации и количества электрически активной и неактивной примеси в слое. Рассмотрены общие вопросы подготовки образцов и кратко описаны методы исследований. В качестве среды отжига использовались азот, аргон, сухой и влажный кислород. Концентрационные распределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ исследовались методом ВИМС, а электрически активной её части - методом дифференциальной проводимости. Кратко рассматривается сущность этих методов и способы, которые были использованы для минимизации количественных ошибок ВИМС-анализа и получения количественных данных.

При экспериментальном исследовании механизма диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующих примесей в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ использовался комплексный подход, основанный на получении концентрационных распределений (КР) легирующей примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ методом ВИМС и их

анализе в рамках численной модели, учитывающей сопутствующие переносу эффекты.

Распределение примеси в системе **SiO₂-Si** при легировании методом ионного внедрения моделировалось при помощи функции Пирсона типа IV с использованием опубликованных данных о величинах моментов этого распределения.

Моделирование перераспределения примесей при отжиге в инертной и окислительной средах осуществлялось путём решения краевых задач с неподвижной и подвижной границами для нелинейного уравнения диффузии.

При численном моделировании диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси рассматривалась система **SiO₂-Si** с движущимися во времени t границами раздела **газ/SiO₂** $x_0(t)$ и **SiO₂/Si** $x_1(t)$ в системе координат привязанной к объёму кремния с началом координат, совпадающим с исходным положением МФГ **SiO₂/Si** $x_1(0)$.

Область численного решения задачи представляет собой две граничащие подобласти - в диоксиде $R_x^1 = \{x_0(t) \leq x \leq x_1(t), 0 \leq t \leq t_d\}$ и в кремнии $R_x^2 = \{x_1(t) \leq x \leq l_x, 0 \leq t \leq t_d\}$, где t_d – время отжига, l_x - глубина области решения в кремнии. Уравнение, описывающее миграцию примеси в диоксиде кремния имеет вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + (1 - \alpha) V_{ox} C_1 \right), \quad (x, t) \in R_x^1 \quad (1)$$

где C_1 и D_1 - концентрация и коэффициент диффузии примеси в диоксиде кремния. $V_{ox} = dW_{ox}/dt$ - скорость окисления, $W_{ox} = x_1(t) - x_0(t)$ - толщина диоксида кремния.

Кинетика окисления кремния описывалась линейно-параболической зависимостью $t = W_{ox}^2/K_p + W_{ox}/K_l$. Значения параболической K_p и линейной K_l констант скорости окисления кремния определялись аппроксимацией экспериментальных кинетических кривых для используемых в эксперименте окислительных сред или брались из литературных источников.

При численном математическом анализе перераспределения примесей в системе **SiO₂-Si** учитывался ряд сопутствующих явлений: влияние уровня Ферми на диффузию при высоких концентрациях примеси в кремнии, явление кластеризации, влияние окисления на диффузию примеси в кремнии, переходная ускоренная диффузия (ПУД) имплантированной примеси, образование локального ППК примеси.

Предполагалось, что в кремнии поддерживается локальное равновесное состояние в системе собственных точечных дефектов и носителей заряда. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии примесей, учитывали вклад в диффузию СТД, находящихся в различных зарядовых состояниях.

При высоких концентрациях примеси возможно образование кластеров, в которых примесные атомы находятся в электрически неактивном и не способном к миграции состоянии. Явление способно замедлить скорость миграции примеси в кремнии. Учёт явления кластеризации в задаче о диффузионно-сег-

регационном перераспределении примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ осуществлялся путём введения множителя $\partial C_a / \partial C_{2f}$ к коэффициенту диффузии с использованием связи электрически активной и полной концентрации примеси. $C_{2f} = C_{2f}(C_a)$ [1]. При этом задача решалась относительно полной концентрации примеси C_{2f} в предположении о том, что при динамическом равновесии между кластеризованной и подвижной формами миграция подвижных атомов примеси будет приводить к эффективному перемещению кластеризованных атомов, и не будет приводить к их кинетическому захвату надвигающейся МФГ SiO_2/Si .

При описании диффузии в кремнии в процессе отжига в окислительной среде учитывалось влияние возмущения в ансамбле СТД, вызванное генерацией СМА на движущейся МФГ SiO_2/Si . В связи с этим коэффициент диффузии примеси в кремнии будет зависеть от скорости окисления. В предположении, что исследуемые примеси диффундируют в решётке кремния по дуальному вакансионно-непрямому междоузельному механизму, коэффициент диффузии определялся соотношением: $D_2 = D^* \cdot (f_V a_V + f_I a_I)$, где D^* - коэффициент диффузии в кремнии в равновесных по СТД условиях, f_V и f_I - относительные доли диффузии по вакансионному и непрямому междоузельному механизмам, соответственно ($f_V + f_I = 1$); $a_V = V/V_{eq}$ и $a_I = I/I_{eq}$ - коэффициенты пересыщения (или недосыщения) по вакансиям и собственным междоузельным атомам, соответственно, V_{eq} , I_{eq} , V , I - концентрации равновесных и неравновесных вакансий и СМА, соответственно.

При диффузии примеси из ионно-имплантированных слоев кремния наблюдается явление переходной ускоренной диффузии, обусловленное повышенной концентрацией СТД вследствие распада введённых ионной имплантацией радиационных дефектов. Оно учитывалось введением к коэффициенту диффузии примеси в кремнии множителя вида: $A(t) = [1 + (A_0 - 1) \exp(-t/\tau)]$, где A_0 - ускорение диффузии в начальный момент времени, τ - характеристическая постоянная времени ПУД.

При учёте эффекта образования ППК полагалось, что его причиной является изменение свободной энергии примесных атомов в приповерхностной области кремния по сравнению с объёмом. Пространственное распределение концентрации примеси, соответствующее термическому равновесию, имеет в этом случае вид: $C^* = C_0 \exp(-f(x)dE_b/kT)$, где C_0 - концентрация примеси в объёме кремния, dE_b - приращение свободной энергии атомов примеси на МФГ при $x=0$. Полагалось, что функция пространственного распределения свободной энергии имеет вид: $f(x) = 1/[1 + x/x_m]$, где x - координата, отсчитываемая от МФГ SiO_2/Si в глубь кремния, x_m - характеристическая длина изменения свободной энергии.

С учётом указанных сопутствующих явлений уравнение, описывающее миграцию примеси в кремнии имеет вид:

$$\frac{\partial C_{2f}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_2 \left(\frac{\partial C_{2f}}{\partial x} - \frac{C_{2f}}{C^*} \frac{\partial C^*}{\partial x} \right) \frac{\partial C_a}{\partial C_{2f}} \right], \quad (x, t) \in R_{x,t}^2 \quad (2)$$

Условие сопряжения на МФГ SiO_2/Si в предположении равновесного характера процесса сегрегации имеет вид:

$$V_{\text{ox}} \left(\frac{1}{m_s} - \alpha \right) C_{2t} = D_2 \frac{\partial C_a}{\partial C_{2t}} \left[\frac{\partial C_{2t}}{\partial x} - C_{2t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{f(x)dE_b}{kT} \right) \right] \quad (3)$$

В качестве начального условия при анализе экспериментальных данных использовалось полученное экспериментальным путём или моделированием распределение концентрации примеси, сформированное в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ на предыдущей операции - диффузии в инертной среде или легировании методом ионного внедрения: $C_{1,2}(x,0) = C_{1,2}^0(x)$.

Численная реализация задачи для уравнений (1), (2) с граничным условием (3) осуществлялась на компьютере путем редукции её с заменой переменных к задаче с неподвижными границами с заменой переменных

Приводятся результаты исследований перераспределения бора в кремнии на границе с боросиликатным стеклом в процессе двухстадийной диффузии из пластин нитрида бора. При использовании на первой стадии азота в качестве газа-носителя на границе между образующимся БСС и кремнием вырастает пограничный трудно растворимый слой "SiB-фазы". Он является продуктом химической реакции между бором и кремнием, образуется при диффузии в широком диапазоне температур, не представляет собой диффузионного барьера и имеет низкое поверхностное сопротивление.

При проведении эксперимента диффузия бора проводилась при температуре 1123 К в две стадии: в потоке азота с добавкой 1% сухого кислорода в течение 5-95 мин, а затем для удаления "SiB-фазы" 5 мин - в потоке сухого O_2 . Для части образцов с целью предотвращения образования "SiB-фазы" в системе БСС-Si на первой стадии диффузии в поток азота вводилось 3% кислорода.

При проведении процесса диффузии целиком в потоке азота не зависимо от времени отжига под слоем БСС образуется трудно растворимая в растворе плавиковой кислоты пленка "Si-B-фазы" толщиной 4 нм. Во время диффузии в две стадии при том же суммарном времени процесса вырастает легко растворяющийся в плавиковой кислоте слой толщиной 35 нм, пленка "SiB-фазы" исчезает. Концентрация бора у поверхности кремния резко падает от $1.3 \cdot 10^{20}$ до $(1.2-1.6) 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Изменение времени проведения процесса диффузии бора в потоке азота с 5 до 95 мин не влияет на величину уменьшения поверхностной концентрации примеси на заключительной стадии процесса, однако сказывается на количестве бора, ушедшего из приповерхностного слоя кремния. Последнее изменяется при этом от 50 до 18% от первоначального количества примеси, введённой в кремний.

В образцах, в которых образование пограничного слоя "SiB-фазы" предотвращалось, относительное обеднение приповерхностной области примесью значительно меньше по сравнению с окислением в присутствии пограничного слоя "SiB-фазы".

Обеднение приповерхностной области кремния бором в процессе окисления на второй стадии диффузии происходит в результате идущего на границе раздела с растущей пленкой SiO_2 диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в соответствии с которым бор, захватываясь движущейся границей раздела SiO_2/Si , стремится уйти из кремния. Величины коэффициента сегрегации m_s находились путем численного анализа экспериментальных концентрационных распределений в рамках математической модели процесса двухэтапной диффузии. Совпадение расчетных распределений с экспериментальными при проведении заключительной стадии диффузии в среде кислорода имеет место при значении коэффициента сегрегации $m_s = 0.04$ для образцов содержавших пограничный слой "SiB-фазы" и $m_s = 0.22$ для образцов, в которых его образование предотвращалось.

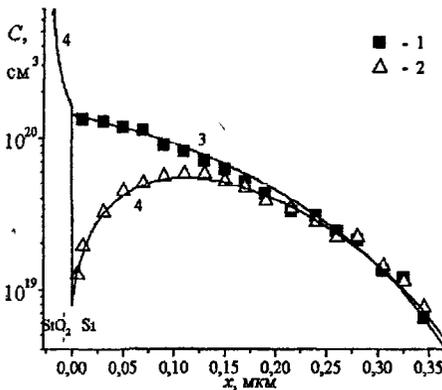


Рис. 1. Концентрационные распределения бора по глубине кремния при диффузии с образованием "SiB-фазы" ($T=1223$ К). Время и атмосфера отжига: 1, - 30 мин. в N_2 , 2, 3 - 25 мин. в N_2 плюс 5 мин. в O_2 . Сплошные кривые - расчет, точки — эксперимент (метод дифференциальной проводимости).

Обсуждаются возможные причины anomalно низкой величины m_s в случае наличия "SiB-фазы" в системе БСС-кремний. Наиболее вероятной причиной этого эффекта представляется образование на границе БСС с кремнием не чистого диоксида кремния, а слоя БСС с содержанием бора меньшим, чем на первом этапе диффузии в инертной среде. Этому процессу способствует образование на первой стадии диффузии в инертной среде обогащенного бором пограничного слоя "Si-B-фазы":



Отличие коэффициентов сегрегации бора в системах $\text{SiO}_2\text{-Si}$ и БСС-Si связано, по-видимому, с различными состояниями и, следовательно, с различными химическими потенциалами бора в фазах SiO_2 и БСС.

С практической точки зрения обеднение приповерхностной области кремния бором может увеличивать кривизну формируемого p-n-перехода, увеличивать градиент концентрации примеси в его области пространственного заряда, приводя тем самым к уменьшению напряжения лавинного пробоя и затрудняя получение методом диффузии качественных примесных слоев с малой глубиной залегания.

Исследовалось перераспределение бора, имплантированного в Si ориентации (100) и (111), при термическом окислении в диапазоне температур 1273-1423 К. Установлено, что коэффициент сегрегации бора m_s и степень ускорения диффузии a_f зависят от условий термического окисления — окислительной среды, ориентации поверхности кремния и температуры. При одинаковых температурах наблюдаются следующие закономерности:

- m_s (сух. O_2) < m_s (вл. O_2) < m_s (вл. HCl); a_f (сух. O_2) < a_f (вл. HCl) < a_f (вл. O_2);
- m_s и a_f уменьшаются с увеличением содержания HCl в сухом O_2 ;
- m_s (111) < m_s (100) в сухом O_2 .

Для окисления в сухом O_2 кремния ориентации (111) величина коэффициента сегрегации изменяется в пределах $m_s^* = 0.16-0.22$; его температурная зависимость аппроксимируется функцией $m_s = 8.2 \exp(-0.43 \text{ эВ}/kT)$. При окислении во влажном O_2 $m_s \approx 0.22$, во влажном HCl $m_s \approx 0.3$ и в обоих случаях практически нет зависимости от температуры.

Для окисления в сухом O_2 кремния ориентации (100) при отсутствии паров HCl в сухом O_2 $m_s = 2.3 \cdot 10^2 \exp(-0.74 \text{ эВ}/kT)$. Добавление паров HCl в среду сухого кислорода уменьшает m_s , изменяя наклон зависимости $m_s(T)$: $m_s = 1.92 \cdot 10^3 \exp(-1.01 \text{ эВ}/kT)$ — при добавлении 2% HCl и $m_s = 1.7 \cdot 10^3 \exp(-1.01 \text{ эВ}/kT)$, при добавлении 4% HCl в среду сухого кислорода.

Исследовалось перераспределение фосфора имплантированного в Si(111), в процесса отжига в температурном диапазоне 1223 - 1423 К в средах аргона, сухого O_2 и влажного O_2 .

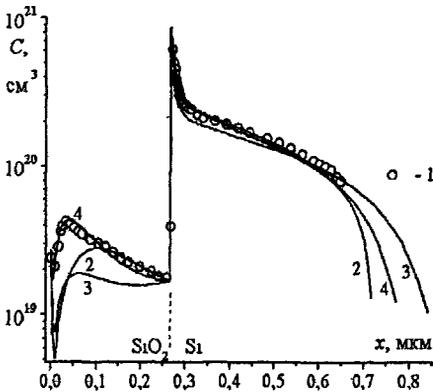


Рис. 2. Концентрационные распределения P в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ после термического окисления ($T=1223\text{К}$, $t=20$ мин, вл. O_2) имплантированного слоя Si(111) ($E = 100$ кэВ, $Q=7,5 \cdot 10^{15}$ см^{-2}). 1 — эксперимент (ВИМС), 2 — расчёт без учета ПУД ($m_s^* = 50,5$), 3 — расчёт с учётом ПУД ($m_s^* = 50,5$), 4 — расчёт с учётом ПУД и зависимостью $m_s(t) = m_s^* / (1 + 1,4 \exp(-t/\tau))$.

$$(dE_b = 0,12 \text{ эВ}, x_m = 10 \text{ нм}, m_s^* = 50,5)$$

Во всех образцах не зависимо от среды и температуры отжига в тонком приповерхностном слое кремния толщиной 10-15 нм наблюдается локальный ППК фосфора. Образование ППК фосфора имеет место при отжиге как в окислительных, так и в инертной средах. Отношение максимальной концентрации примеси в таком пике к концентрации у его основания $r = 2.5-3.3$, оно слабо увеличивается с уменьшением температуры и в пределах погрешности определения концентрации примеси практически не зависит от состава среды окисли-

тельного отжига Ширина ППК на уровне, составляющем половину его высоты, около 10.0-12.5 нм. В результате численного анализа величина dE_b в среде сухого O_2 составила 0.14 эВ, а в среде влажного O_2 - 0.12 эВ при $x_m = 10$ нм.

Показана роль неравновесного состояния ансамбля СТД вследствие отжига имплантационных дефектов при термическом окислении ионно-имплантированных слоев кремния. Оно приводит не только к ускорению диффузии примеси в объёме кремния (ПУД), но и оказывает влияние на накопление фосфора в приповерхностной области кремния - вследствие сегрегационного оттеснения движущейся МФГ SiO_2/Si - и на образование локального ППК - в результате миграции примеси из объёма к поверхности кремния.

Установлено, что коэффициент сегрегации фосфора на МФГ SiO_2/Si , зависит не только от температуры и типа среды окисления, но также и от времени с той же характеристической постоянной, что и переходная ускоренная диффузия в кремнии. Амплитуда ПУД найдена равной $A_0 = 31$, а характеристическая постоянная времени аппроксимируется функцией $\tau(T) = 1.4 \cdot 10^{-7} \exp(2.33 \text{ эВ}/kT)$, с.

Путём численного анализа экспериментальных данных показано, что учёт процесса образования ППК позволяет описать перераспределение фосфора при термическом окислении однородно легированных слоев кремния.

Исследовалось перераспределение сурьмы, имплантированной в Si(111). Образцы отжигались при температуре 1473 К 4 часа в среде сухого кислорода. Установлено, что перераспределение сурьмы при термическом окислении кремния, характеризуется $m_s = 210-230$, образованием на МФГ SiO_2/Si ППК с $r = 9-12$ ($dE_b = 0.26-0.3$ эВ, $x_m = 14$ нм), и влиянием ПУД ($A_0 = 31$, $\tau = 164$ с) на скорость его роста.

Предложена физико-химическая модель реакционной сегрегации примеси в системе SiO_2-Si , в рамках которой интерпретируются полученные результаты. Модель исходит из того, что на МФГ со стороны SiO_2 существует реакционная зона, в которую из кремния переходят примесные атомы. Термическое окисление приводит к связыванию части примесных частиц в собственный оксид, делает их неподвижными и выводит из процесса обмена атомами примеси между реакционной зоной и граничащей с нею атомной плоскостью кремния. Для обеспечения химического взаимодействия атомов примеси с частицами окислителя с образованием собственного оксида и встраиванием его структурного фрагмента в сеточную структуру диоксида кремния необходимо потребление некоторого "свободного объёма" V_f . Источником его в процессах окисления, как кремния, так и примеси может служить вакансионная подсистема СТД в окрестности МФГ SiO_2/Si , а для коэффициента сегрегации может быть получена зависимость вида: $m_i \approx m_i^* / a_{V_s}$, где a_{V_s} - относительная концентрация вакансий в кремнии по отношению к термически равновесной величине, а m_i^* имеет смысл равновесного коэффициента сегрегации в случае невозбуждённого состояния ансамбля СТД. В рамках предложенной модели реакционной сегрегации в системе SiO_2-Si определена температурная зависимость равновесного ко-

эффицента сегрегации фосфора: $m_i^* = 24$ в сухом O_2 и $m_i^* = 4.2 \cdot 10^2 \exp(-0.22 \text{ эВ}/kT)$ во влажном O_2 .

Процессы, влияющие на генерацию STD на МФГ SiO_2/Si , будут влиять на интенсивность химической реакции окисления примесных атомов, а, следовательно, и на сегрегационный перенос примеси через МФГ. При окисдировании ионно-имплантированных слоев кремния концентрация собственных точечных дефектов на межфазной границе изменяется со временем в результате отжига имплантационных нарушений, что приводит к временной зависимости коэффициента сегрегации фосфора.

Модель позволяет объяснить влияние среды окисления и ориентации поверхности на коэффициент сегрегации примеси бора в системе SiO_2-Si . Добавление паров HCl в сухой O_2 оказывает ускоряющее действие на кинетику окисления, вызывая увеличение скорости окисления. Причиной этого может быть травление поверхности кремния парами HCl , в результате чего регулярные атомы кремния удаляются из узлов решётки на МФГ со стороны диоксида, с образованием вакантных узлов, поставляющих дополнительный "свободный объём" 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 . Добавление паров HCl в сухой кислород приводит к увеличению, поставки V_F , ускорению процесса окисления бора на МФГ со стороны диоксида и, следовательно, к усилению сегрегационного переноса бора через МФГ SiO_2/Si из кремния в диоксид. Это проявляется в наблюдаемом уменьшении m_i при увеличении содержания HCl в окислительной среде.

Добавление паров HCl во влажный кислород приводит к понижению давления паров окислителя и, к замедлению скорости окисления и генерации V_F . Эта причина замедляет и образование структурного фрагмента оксида бора, приводя тем самым к ослаблению сегрегационного переноса бора через МФГ SiO_2/Si из кремния в диоксид, что проявляется в наблюдаемом увеличении коэффициента сегрегации, $m_i(\text{вл. HCl}) > m_i(\text{вл. O}_2)$. Пониженная скорость окисления и травящий эффект в среде влажного HCl как следствие будут давать меньший уровень СМА и ДУО: $a_i(\text{вл. HCl}) < a_i(\text{вл. O}_2)$ по сравнению со средой влажного кислорода (без добавки HCl).

Окисление $Si(111)$ по сравнению с $Si(100)$ характеризуется более высокой скоростью окисления $V_{ox}(111) > V_{ox}(100)$, что обусловлено более высокой поверхностной плотностью доступных связей на поверхности (111). Однако для ДУО бора - наоборот, имеем $a_i(111) < a_i(100)$. 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 па поверхности $Si(111)$ для избыточных междоузельных атомов кремния. Поэтому МФГ $SiO_2/Si(111)$ по сравнению с МФГ $SiO_2/Si(100)$ будет характеризоваться меньшей эффектив-

ной скоростью генерации СМА, и соответственно, большей скоростью генерации V_F . Это проявится в ускорении процесса окисления бора на МФГ со стороны диоксида и, следовательно, в усилении сегрегационного переноса бора через МФГ SiO_2/Si из кремния в диоксид кремния, что и приводит к соотношению $m_s(111) < m_s(100)$.

Глава 4 "Моделирование диффузии и сегрегации легирующих примесей при термическом оксидировании кремния" посвящена теоретическому анализу механизмов диффузии и сегрегации легирующих примесей в условиях термического оксидирования кремния.

В рамках статистической теории дефектных кристаллов проанализирован сегрегационный переход примесей замещения через границу раздела двух твердых фаз. Получены кинетические уравнения, описывающие сегрегационный поток F_s примесных частиц через МФГ при неравновесных условиях для практически важных случаев диффузии примеси замещения в контактирующих твердых фазах по вакансионному и по непрямому междоузельному, с замещением, механизму. Рассмотрение проведено в предположении о том, что на характер сегрегационного процесса влияет химическая реакция окисления примесных частиц на МФГ, отклонение по обе стороны МФГ от значений, соответствующих равновесию концентраций атомов примеси и собственных точечных дефектов, а также потенциальной энергии взаимодействия примесных атомов с кристаллической решеткой.

Проведенный анализ показал, что в том случае, когда можно пренебречь кинетическим захватом примесных атомов надвигающейся МФГ, а также отклонением по обе стороны МФГ от соответствующих равновесию значений потенциальной энергии взаимодействия примесных атомов с матрицей, на характер процесса сегрегационного переноса примеси может оказывать влияние состояние ансамбля STD. Неравновесный характер сегрегации вакансий или междоузельных атомов кремния на МФГ, а также нарушение равновесия в ансамбле STD в окрестности МФГ может выступить как фактор, влияющий на характер сегрегационного переноса примеси. Это приведёт к тому, что коэффициент сегрегации будет иметь эффективную величину, а относительные концентрации STD будут характеризовать степень его отклонения от равновесной величины.

В том случае, когда характер сегрегации STD на МФГ можно считать равновесным, а механизмы диффузии примеси в обеих фазах системы одинаковы, эффективный коэффициент сегрегации примеси будет обратно пропорционален относительной концентрации неравновесных вакансий. Эта зависимость отражает реакционную природу сегрегации легирующих примесей при термическом оксидировании кремния.

Разработана математическая модель диффузионно-сегрегационного перераспределения примесей в системе SiO_2-Si в условиях неравновесного харак-

тера сегрегационного процесса. В качестве фактора, влияющего на характер сегрегационного переноса через МФГ, рассматривался кинетический захват примесных атомов в растущую плёнку SiO_2 . При составлении баланса потоков на МФГ $\text{SiO}_2\text{-Si}$ будем описывать сегрегационный поток через МФГ с использованием кинетической модели первого порядка $F_s = h_s(C_{ox} - C_s/m_s^{eq})$, а граничное условие на движущейся границе раздела должно быть дополнено условием равенства сегрегационного потока F_s диффузионному потоку F_{ds} на МФГ со стороны кремния: $(C_{ox} - \alpha C_s) \cdot V_{ox} = -F_{ds}$, $F_{ds} = F_s$.

В рамках модели были численно проанализированы экспериментальные данные работы [2], в которой изохронному отжигу во влажном кислороде в диапазоне температур 973 - 1273 К подвергали образцы кремния ориентации (111) и (100) с ионно-легированными фосфором слоями. На основе анализа определена температурная зависимость коэффициента массопереноса $h_s = 5.7 \cdot \exp(-1.78 \text{ эВ}/kT)$ см/с и предложен практический критерий равновесности сегрегационного процесса: $r = h_s/V_{ox} > 10$, при котором m_s хотя и не достигает своей равновесной величины, но основная часть фосфора при окислении остается в кремнии.

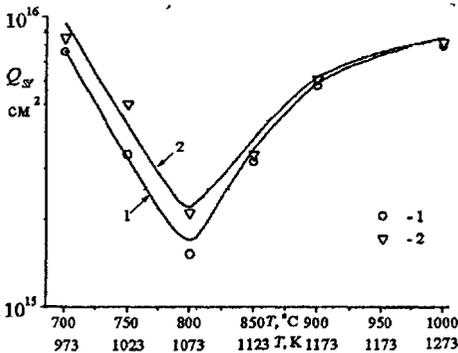


Рис. 3. Зависимость оставшегося в кремнии количества фосфора от температуры окисления во влажном O_2 . Точки - эксперимент [2], сплошные линии - расчет: 1 - для Si(111), 2 - для Si(100).

В рамках модели, учитывающей неравновесный характер процесса сегрегации на движущейся межфазной границе раздела были описаны экспериментальные концентрационные распределения бора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, полученные в работе [3] в условиях окислительных отжигов в парах воды под давлением от 1 до 20 атм при температуре 1193 К. Проанализировано влияние давления окислителя на перераспределение бора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Показано, что наблюдаемое изменение отношения локальных концентраций примеси на МФГ с ростом давления окислителя обусловлено отклонением сегрегационного процесса от равновесия и зависит только от скорости окисления при сохранении неизменным равновесного коэффициента сегрегации.

На основе экспериментальных результатов изложенных в главе 3 и в работе [4] разработана количественная модель эффекта образования ППК фос-

фора в приповерхностной области кремния при термообработках. Основные положения модели следующие.

Полагается, что при высокой концентрации примеси доминирует вакансионный механизм миграции примеси с участием Е-центров предполагающий взаимодействие положительно ионизованных атомов фосфора P^+ с отрицательно заряженными вакансиями V^- с образованием нейтральных Е-центров в соответствии с квазихимической реакцией:



где k_1 и k_2 - константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно.

Полагается, что явление связано со свойством самой поверхности кремния, вследствие которого в приповерхностной области кремния свободная энергия подвижных дефектов - нейтральных Е-центров и отрицательно заряженных вакансий V^- имеет минимум, что при отжигах вызывает направленный поток этих дефектов из объёма 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.

При высоких концентрациях примеси, близких к пределу твердой растворимости фосфора в электроактивной форме ($C_{na} \approx 2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в кремнии, часть атомов фосфора, способна создавать многочастичные электрически неактивные неподвижные комплексы вида Si_nP_m . Полагалось, что процесс кластерообразования носит равновесный характер и обмен атомами фосфора между подвижной (активной) и неподвижной (неактивной) формами достаточно быстрый. Характеристические времена захвата или освобождения примесного атома из кластера значительно меньше времени отжига.

Под действием притягивающего поверхностного потенциала подвижные V-вакансии и Е-центры мигрируют из объёма к поверхности, обогащая приповерхностную область. Образовавшиеся при распаде Е-центров свободные V^- -вакансии частично образуют со свободными атомами фосфора новые Е-центры, а частично поглощаются конкурирующими стоками (поверхность кремния, дислокации, атомы кислорода и т.п.). В результате распада пришедших из объёма неравновесных Е-центров в приповерхностной области кремния возрастает концентрация атомов фосфора P^+ , образуя приповерхностный пик концентрации. Эта качественная картина описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial P^+}{\partial t} = k_2 E - k_1 V^- P^+, \quad (5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - k_2 E + k_1 V^- P^+ + \frac{D_E}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left(E \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial V^-}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 V^-}{\partial x^2} + k_2 E - k_1 V^- P^+ + \frac{D_V}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left(V^- \frac{d\varphi}{dx} \right) - k_v (V^- - V_0^-) \quad (7)$$

где P^+ , E , V^- - концентрации ионизированного фосфора, E-центров и отрицательно заряженных вакансий соответственно, D_V^- - коэффициент диффузии отрицательно заряженных вакансий, k_v - константа скорости ухода вакансий на стоки, V_0^- - термически равновесная концентрация вакансий в объеме кремния.

Уравнения (5-7) дополнялись уравнением связи полной P_i и электрически активной P^+ концентрации фосфора [1].

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 1173 К. В рамках разработанной модели концентрационная зависимость ППК объясняется следующим образом. В диапазоне низкой концентрации процесс накопления примеси конкурирует в основном с процессом захвата ионизированными атомами фосфора свободных V^- -вакансий с образованием новых E-центров. Скорость накопления фосфора при этом пропорциональна концентрации неравновесных E-центров. С повышением уровня легирования подложки концентрация 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 характерной для данной температуры отжига, 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 (5-7) процессах. Это приведет к насыщению скорости образования ППК и уменьшению его относительной высоты, которая при дальнейшем увеличении концентрации примеси в подложке в пределе будет стремиться к 1.

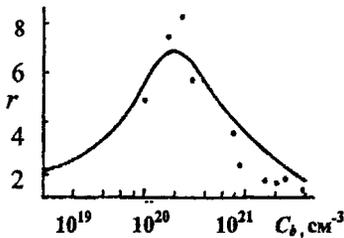


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительной высоты ППК фосфора. Точки - эксперимент [4], кривая - расчет.

Накопление фосфора в ППК будет продолжаться до тех пор, пока в приповерхностной области в системе P^+-V^-E не установится равновесие. Время установления $t_{уст}$, характеризующее процесс достижения ППК своего стационарного состояния, обратно пропорционально концентрации свободных отрицательно заряженных 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 изохронным отжигам 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 ($1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в [4]). Однако время отжига, необходимое для его появления, должно увеличиваться обратно пропорционально уровню легирования подложки и превышать 100 - 1000 часов при $C_b = 1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В рамках модели объяснено снижение относительной высоты ППК при компенсационном легировании бором. Согласно предлагаемой модели этот эффект обусловлен уменьшением концентрации отрицательно заряженных V-вакансий и, следовательно, E-центров в образцах легированных бором вследствие понижения уровня Ферми.

Для примесей В и Р экспериментально установлено ослабление эффекта ДУО с увеличением уровня легирования кремния выше собственной концентрации носителей заряда при температуре окислительного отжига [5-9], а также при введении примеси Ge в систему $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [10-11]. Разработана количественная модель явления, основанная на положении о том, что доминирующей причиной ослабления ДУО служит рекомбинация генерируемых при термическом окислении избыточных СМА на центрах, связанных с легирующей примесью.

Основные положения её следующие. При термическом окисдении кремния МФГ SiO_2/Si служит источником неравновесных СМА. Скорость генерации СМА на МФГ со стороны кремния прямо пропорциональна скорости окисления. Генерируемые в процессе окисливания неравновесные СМА диффундируют в глубь кремния, ускоряя диффузию примесей замещения, уходят на объёмные рекомбинационные центры и стоки. В нелегированном кремнии роль объёмных фоновых стоков играют остаточные примеси и дефекты. В легированном кремнии возможен дополнительный уход СМА на центры, связанные с легирующей примесью. В качестве таких центров могут служить заряженные свободные вакансии, атомы легирующей примеси, а также пары легирующая примесь-вакансия, захват на которые осуществляется в соответствии с уравнениями: $\text{I} + \text{V} \rightarrow \text{S}$, $\text{I} + \text{A} \rightarrow \text{AI}$, $\text{I} + \text{AV} \rightarrow \text{A}$, где S - собственный атом кремния в узле, A - атом легирующей примеси, AI - пара примесь-СМА, AV - примесно-вакансионная пара. В кремнии, легированном Ge, возможен дополнительный уход СМА на рекомбинационные центры, концентрация которых пропорциональна концентрации Ge.

В соответствии с положениями модели при увеличении уровня изоконцентрационного легирования, а также в случае присутствия примеси Ge в системе увеличивается интенсивность рекомбинации избыточных СМА на центрах, связанных с легирующей или дополнительной примесью. Это приводит к уменьшению относительной концентрации избыточных СМА, их вклада в про-

цесс диффузионного переноса примеси и, таким образом, к ослаблению эффекта ДУО.

При рассмотрении перераспределения как легирующей, так и дополнительной примеси (Ge), в процессе термического окисления кремния учитывалось движение МФГ газ/SiO_2 с координатой $x_1(t)$ и SiO_2/Si с координатой $x_2(t)$, а также эффект сегрегационного переноса на МФГ SiO_2/Si . В пренебрежении диффузией примесей в SiO_2 такое перераспределение описывается краевой задачей для системы уравнений совместной диффузии легирующей и дополнительной примесей, а также СМА:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (1 - \alpha)V_{ox} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x_1 < x < x_2 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \partial / \partial x (D \frac{\partial C}{\partial x}), \quad x_2 < x < l_x \quad (9)$$

$$\frac{\partial I}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 I}{\partial x^2} - (k_1 + k_b)(I - I_{eq}), \quad x_2 < x < l_x \quad (10)$$

где C - концентрация легирующей или дополнительной примеси, D и D_1 - коэффициенты диффузии примесей и СМА в кремнии, соответственно, k_b и k_1 - константы рекомбинации СМА на фоновых объемных ловушках и на центрах, связанных с легирующей или дополнительной примесью, соответственно.

Константа скорости рекомбинации избыточных СМА на центрах, связанных с легирующей примесью, k_1 , зависит от зарядового состояния СМА и центра. Анализировались возможные различные варианты концентрационной зависимости константы скорости рекомбинации СМА в виде $k_1 = (K_m)^m C_A p^{m-1}$ для акцепторной легирующей примеси или $k_{1A} = (K_m)^m C_D n^{m-1}$ для донорной легирующей примеси, где $m=1 \div 3$. В случае присутствия примеси Ge в системе константа рекомбинации СМА полагалась пропорциональной локальной концентрации Ge: $k_1 = k_{Ge} C_{Ge}(x, t)$.

Подсистема уравнений (8, 9) для каждой из рассматриваемых примесей (В, Р и Ge) дополнялась условием сопряжения на движущейся границе SiO_2/Si , которое в предположении равновесного характера процесса сегрегационного переноса через МФГ SiO_2/Si имеет вид:

$$D \frac{\partial C(x_2, t)}{\partial x} + V_{ox} (\alpha - 1/m_2) C(x_2, t) = 0.$$

Граничным условием для СМА является условие равенства скорости их поверхностной генерации на МФГ SiO_2/Si $x_2(t)$ со стороны кремния G_1 диффузионному потоку в глубь кремния и скорости поверхностной рекомбинации СМА σ на МФГ:

$$-D_1 \frac{\partial I}{\partial x} + \sigma(I - I_{eq}) = G_1,$$

где $G_1 = \alpha \gamma V_{ox} N_S$, γ - количество СМА, образующихся на МФГ со стороны кремния при образовании одной молекулы диоксида, N_S - концентрация молекул SiO_2 в диоксиде кремния.

При моделировании ДУО полагалось, что как легирующая, так и дополнительная примесь, диффундируют в решетке кремния по дуальному вакансионно-непрямому междоузельному механизму.

Показано, что увеличение скорости рекомбинации с ростом уровня легирования приводит к уменьшению поверхностной концентрации избыточных СМА, генерируемых на МФГ SiO_2/Si при термическом окислении кремния.

Из сравнения расчетных концентрационных распределений и зависимостей относительного коэффициента ДУО $\langle D_{O_2} \rangle / D_{N_2}$ для примесей бора и фосфора с экспериментальными при донорном и акцепторном изоконцентрационном легировании определены константы скорости рекомбинации избыточных СМА. Оценки радиусов взаимодействия показывают, что наиболее вероятными центрами захвата СМА являются пары легирующей примеси с вакансиями. Проведено обсуждение других моделей ослабления ДУО и дано объяснение влияния на ДУО слабо легированного слоя на поверхности сильно легированного. Увеличение ДУО при наличии на поверхности эпитаксиального слоя связано с малой концентрацией рекомбинационных центров в слабо легированном эпитаксиальном слое и увеличением по этой причине поверхностной концентрации избыточных СМА. Поверхностная концентрация СМА в образце со слабо легированным эпитаксиальным слоем на сильно легированной подложке существенно выше, чем в образце с тем же уровнем легирования подложки. При этом она меньше, чем в образце с низким уровнем легирования, что связано с оттоком СМА от поверхности эпитаксиального слоя в сильно легированную подложку, где высока скорость рекомбинации.

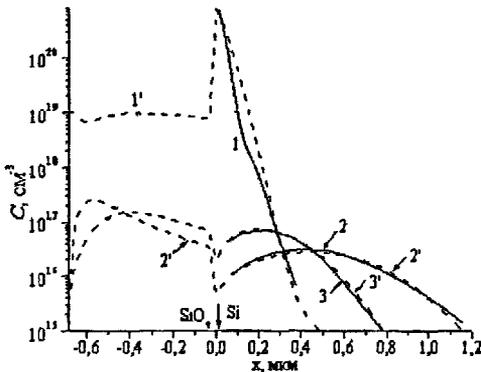


Рис. 5. Концентрационное распределение Ge (1, 1') и B (2, 2'; 3, 3') после имплантации (B^+ : 100 кэВ, $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; Ge^+ : 160 кэВ, $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и отжига в паре H_2O (1273 К, 165 мин). 1-3 - эксперимент [10]. 1', 2', 3' - расчет, 3' - при $k_{Ge} = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$, m_s : 1' - 100; 2' - 0.15; 3' - 0.33. 2, 2' - без Ge; 3, 3' - с Ge.

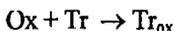
В результате моделирования показано, что ослабление эффекта ДУО примесей В и Р в присутствии примеси Ge лучше описывается посредством учёта объёмной рекомбинации СМА на германиевых центрах, чем влиянием Ge на скорость поверхностной генерации СМА на МФГ SiO_2/Si . Из сравнения расчетов с экспериментальными концентрационными распределениями примесей определены параметры рекомбинации СМА на германиевых центрах при 1173 и 1273 К. Предполагается, что центрами рекомбинации могут являться комплексы Ge-V, для которых оценена энергия связи ~ 1 эВ. Обнаружено, что присутствие Ge вызывает уменьшение количества бора, переходящего в диоксид кремния, что объясняется увеличением коэффициента сегрегации бора. Изме-

ние коэффициента сегрегации бора на границе **SiO₂/Si** объясняется уменьшением химического потенциала атомов бора в пограничном слое кремния вследствие их упругого взаимодействия с атомами Ge.

Разработана модель процесса формирования оксидной плёнки на поверхности монокристаллического кремния при его термическом оксидировании в среде сухого кислорода. Развита модельные представления, основанные на рассмотрении системы, состоящей из монокристаллического кремния, находящегося на нём слоя диоксида кремния и тонкого переходного слоя между ними. Основные положения модели состоят в следующем:

Активные частицы окислителя диффундируют с внешней границы стехиометрического диоксида как из неограниченного источника с концентрацией C_s^{eq} к его границе с переходным нарушенным слоем. Подошедшие к внутренней границе раздела частицы окислителя переходят из диоксида в переходный слой, причем распределение их концентрации на этой границе будет испытывать скачок, так как количество вакантных позиций для них в сильно нарушенном, дефектном переходном слое выше, чем в диоксиде. Подобный переход описывается кинетическим уравнением первой степени для сегрегационного потока: $F_s = h_s(C_{ox} - C_{dm}/m_s)$, где C_{ox} и C_{dm} - концентрации свободных частиц окислителя на границе диоксида с переходным слоем со стороны диоксида и переходного слоя соответственно.

Дефектный промежуточный слой играет роль стока для свободных частиц окислителя и содержит большое количество ловушек Tr с начальной концентрацией Tr_0 , связывающих свободные частицы окислителя Oх в соответствии с квазихимической реакцией:



где Tr_{ox} - заполненные ловушки. Распределение концентрации свободных ловушек Tr_0 по переходному слою принято равномерным.

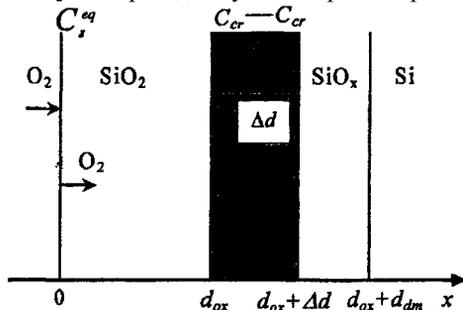


Рис. 6. Схематическая иллюстрация процесса дискретного формирования оксидного слоя на кремнии.

Переходя из слоя аморфного стеклообразного **SiO₂** в переходный слой и захватываясь в нем на ловушки, частицы окислителя постепенно накапливаются на них, до тех пор, пока не будет достигнута их "критическая" концентрация C_{cr} , необходимая и достаточная для процесса формирования диоксида. В

этот момент практически "мгновенно" к слою SiO_2 прирастает новый "элементарный" слой стехиометрического SiO_2 толщиной Δd , в котором отсутствуют свободные, не вступившие в реакцию частицы окислителя.

Химическая реакция образования SiO_2 экзотермическая. Так как высоко-температурная теплопроводность Si значительно выше, чем SiO_2 , а предполагается, что химическая реакция происходит практически мгновенно, то слой SiO_2 будет играть роль теплоотражающей стенки. При этом выделившаяся энергия будет распространяться преимущественно в сторону кремния, расходуясь на дефектообразование в переходном слое и приводя к его распространению в глубину кремния. Это обуславливает возвращение всей системы в целом в исходное состояние в смысле структуры межфазного перехода.

Таким образом, в соответствии с моделью рост оксидной плёнки со временем осуществляется дискретно. Длительность временных промежутков, в течение которых будет прирастать новый "элементарный" слой диоксида Δd будет увеличиваться со временем, так как процесс лимитируется диффузией частиц окислителя к промежуточному слою, а толщина SiO_2 растёт со временем.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая положениям модели и условий краевой задачи для них имеет следующий вид. Для концентрации свободных частиц окислителя в слое SiO_2 :

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ox} \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right),$$

где x - координата, отсчитываемая от внешней поверхности диоксида, D_{ox} - коэффициент диффузии свободных частиц окислителя в SiO_2 .

, Для концентрации свободных частиц окислителя в переходном слое:

$$\frac{\partial C_{dm}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{dm} \frac{\partial C_{dm}}{\partial x} \right) - k_{ox} \cdot C_{dm} (Tr_0 - Tr_{ox}).$$

где D_{dm} - коэффициент диффузии частиц окислителя в переходном слое, k_{ox} - константа скорости захвата свободных частиц окислителя на связывающие ловушки.

Для концентрации ловушек, заполненных частицами окислителя:

$$\frac{\partial Tr_{ox}}{\partial t} = k_{ox} \cdot C_{dm} (Tr_0 - Tr_{ox}).$$

На внешней границе диоксида поддерживается постоянная концентрация частиц окислителя, равная их равновесной концентрации: $C_{ox}(0) = C_s^{eq}$.

Условие непрерывности потока на границе раздела стехиометрический диоксид - промежуточный слой имеет вид: $Fd_{ox} = F_s$, $F_s = Fd_{dm}$, где $Fd_{ox} = -D_{ox} \partial C_{ox} / \partial x$ и $Fd_{dm} = -D_{dm} \partial C_{dm} / \partial x$ - диффузионные потоки частиц окислителя со стороны диоксида и переходного слоя соответственно.

Для свободных частиц окислителя в переходном слое на границе с монокристаллическим кремнием полагалось условие отражения: $Fd_{dm}(x=d_{ox}+d_{dm})=0$.

Модель позволяет достаточно хорошо описать существующие экспериментальные данные по кинетике термического оксидирования монокристаллического кремния в диапазоне температур $T= 1223-1423$ К в сухом кислороде, а также в условиях приложения постоянного электрического поля.

В главе 5 *"Диффузионно-сегрегационное перераспределение примесей и приборные МДП структуры"* приведены результаты исследования влияния диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующих примесей в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ на параметры интегральных МДП транзисторов. Подобное перераспределение в процессе диффузионно-окислительных операций будет приводить к изменению концентрационного распределения примеси в подзатворной области МДПТ, к изменению заряда ионизированных атомов примеси в области пространственного заряда (ОПЗ) и, следовательно, к сдвигу порогового напряжения V_t МДПТ по сравнению со случаем однородного легирования подложки. Однако этот эффект среди факторов, определяющих величину V_t обычно не учитывают.

Разработана модель порогового напряжения МДПТ, учитывающая диффузионно-сегрегационное перераспределение примеси в его подзатворной области. Модель устанавливает количественную связь между режимами и последовательностью диффузионных и диффузионно-окислительных операций и величиной порогового напряжения МДПТ. Концентрационное распределение примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ определялось путём решения задачи в приближении равновесного характера сегрегационного процесса, в пренебрежении диффузией примеси в SiO_2 и с учётом влияния термического окисления на диффузию примеси в кремнии. Ширина ОПЗ и заряд ионизированных атомов примеси в ней определялись двукратным интегрированием уравнения Пуассона в подзатворной области МДПТ.

В рамках модели проведён численный анализ перераспределения основной легирующей примеси фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ на высокотемпературных операциях конкретного технологического процесса изготовления р-канальных МДПТ. Установлено, что эффект сегрегации фосфора на МФГ SiO_2/Si приводит к существенному (на 60%) увеличению заряда ионизированных атомов примеси в ОПЗ и сдвигу V_t по сравнению со случаем однородного легирования подложки. Основная доза примеси, отесняемой движущейся МФГ SiO_2/Si в глубь кремния, привносится в ОПЗ в процессе начального окисления, проводимого с целью формирования толстого, около 1.5 мкм, "полевого" маскирующего SiO_2 , обеспечивающего высокую величину паразитного V_t МДПТ.

Экспериментально определение сдвига порогового напряжения проводилось в партиях приборов, изготовление которых предполагало проведение несколько раз цикла начального окисления с последующим травлением образовавшегося диоксида кремния. Представлены интегральные распределения величины порогового напряжения в партиях МДПТ, технология которых содержала разное количество подобных циклов, и соответствующие им концентрационные распределения фосфора в подзатворной области МДПТ. Величины

расчётных сдвигов порогового напряжения удовлетворяют экспериментальным с точностью 10-20%, что свидетельствует о достаточно высокой адекватности разработанной модели.

Предложен способ управление величиной порогового напряжения МДПТ, при котором изменения заряда ионизированных атомов примеси в ОГО достигают путём проведения несколько раз цикла начальное окисление - стравливание образовавшегося диоксида. В частном случае такой способ может быть использован для повышения порогового напряжения паразитного МДПТ.

Отмечается, что технологические методы, направленные на снижение величины эффективного заряда в подзатворном диэлектрике делают его величину соизмеримой и даже меньшей, чем заряд ионизированных атомов примеси в ОПЗ, что приводит к соответствующему перераспределению вклада обоих типов заряда в величину порогового напряжения МДПТ и к необходимости количественного учёта сегрегации примеси в системе **SiO₂-Si** при технологическом проектировании МДПИМС.

В главе 6 "*Заключение*" сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты работы и выводы

1 — С помощью комплексной методики, включающей анализ полученных методом вторично-ионной масс-спектрометрии концентрационных распределений примеси в системе **SiO₂-Si**, в рамках численной модели, учитывающей сопутствующие сегрегационному переносу эффекты, исследовано диффузионно-сегрегационное перераспределение бора. Получены количественные данные о коэффициенте сегрегации бора на межфазной границе **SiO₂/Si** и степени ускорения его диффузии в кремнии термическим окислением. Установлена зависимость коэффициента сегрегации бора на межфазной границе **SiO₂/Si**, степени ускорения его диффузии в кремнии от типа окислительной среды (сухой **O₂**, влажный **O₂**, а также добавок в них паров HCl), ориентации поверхности кремния и температуры окислительного отжига. Показано, что тип среды окислительного отжига влияет на сегрегационный перенос бора через межфазную границу **SiO₂/Si**, что проявляется в изменении величины и температурной зависимости коэффициента сегрегации бора. Показано, что присутствие паров HCl в сухом **O₂** увеличивает, а во влажном **O₂** уменьшает сегрегационный перенос бора через межфазную границу из кремния в диоксид кремния при ослаблении диффузии, ускоренной окислением в обоих случаях.

Разработана физико-химическая модель, позволяющая интерпретировать полученные результаты, основываясь на положениях о реакционном характере сегрегационного переноса бора через межфазную границу **SiO₂/Si** и влиянии на него генерируемых на МФГ собственных точечных дефектов.

2 — Обнаружен эффект аномально сильного обеднения приповерхностной области кремния бором в процессе двухстадийной диффузии при отжиге в окис-

лительной среде в том случае, когда в образованной на первой стадии системе боросиликатное стекло - кремний присутствует пограничный слой SiB-фазы.

3 - Показано, что в узкой приповерхностной области у МФГ SiO_2/Si со стороны кремния имеет место локальное накопление фосфора. Оно усиливается с уменьшением температуры окислительного отжига и слабо зависит от типа окислительной среды (сухой O_2 , влажный O_2); эффект наблюдается при отжиге как в окислительной, так и в инертной среде.

4 - С помощью метода ВИМС и численного анализа исследовано диффузионно-сегрегационное перераспределение донорных примесей фосфора и сурьмы при термическом окислении имплантированных слоев кремния в различных средах. Показано, что текущий коэффициент сегрегации фосфора зависит не только от условий окисления - температуры и типа окислительной среды (сухой O_2 , влажный O_2), но также и от времени. Установлена связь коэффициента сегрегации с переходной ускоренной диффузией фосфора из имплантированного слоя кремния. На основе полученных экспериментальных данных и их анализа показано, что неравновесное состояние ансамбля собственных точечных дефектов в кремнии является причиной неравновесного характера процесса сегрегационного переноса фосфора через межфазную границу SiO_2/Si . Разработана количественная модель сегрегации фосфора, основанная на положении о реакционном характере процесса, и описывающая влияние на коэффициент сегрегации неравновесных СТД, генерируемых при отжиге имплантационных нарушений и при термическом окислении кремния. В рамках предложенной модели определены температурные зависимости равновесного коэффициента сегрегации фосфора при отжиге в сухом и влажном кислороде, а также дано объяснение влияния среды отжига.

4 - Разработана количественная модель диффузионно-сегрегационного перераспределения легирующей примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, учитывающая кинетический захват примесных частиц растущим слоем диоксида кремния как причину отклонения характера сегрегационного процесса от равновесного состояния. Численным анализом экспериментальных данных в рамках модели показано, что использование положения о неравновесном характере сегрегационного процесса позволяет адекватно описать особенности и закономерности поведения фосфора при низкотемпературном окислении сильнолегированного кремния во влажном кислороде и бора при окислении кремния в парах воды при повышенном давлении. Определены величина и температурная зависимость коэффициента массопереноса h_s фосфора на межфазной границе SiO_2/Si . Предложен практический критерий равновесного характера сегрегационного процесса: $r = h_s/V_{\text{ок}} > 10$.

5 - Разработана физико-химическая и математическая модель накопления примеси фосфора в приповерхностной области кремния, основанная на положениях о миграции примеси в кремнии по вакансионному, в составе Е-центров, механизму, миграции компонентов диффузионного ансамбля (Е-центров и вакансий) к поверхности под действием поверхностного потенциала, и неполной

электрической активации фосфора при высокой концентрации примеси. Модель позволяет количественно описать концентрационную зависимость приповерхностного накопления, объяснить временную зависимость приповерхностного пика концентрации и подавление его образования при компенсационном легировании бором.

6 - При моделировании диффузии и сегрегации в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ в условиях термического оксидирования и высокой концентрации примеси реализовано положение о том, что причиной ослабления диффузии, ускоренной окислением в сильно легированных слоях кремния является объёмная рекомбинация избыточных собственных атомов на центрах, связанных с легирующей примесью. Показано, что увеличение скорости рекомбинации с ростом уровня легирования приводит к уменьшению поверхностной концентрации избыточных СМА, генерируемых на межфазной границе SiO_2/Si при термическом оксидировании кремния. Разработанные на основе этого положения физико-химические и количественные математические модели позволяют описать диффузионное перераспределение бора и фосфора при донорном и акцепторном изоконцентрационном легировании кремния, а также совместное диффузионно-сегрегационное перераспределение бора и фосфора с германием в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений и зависимостей относительного коэффициента диффузии ускоренной окислением $\langle D_{\text{O}_2} \rangle / D_{\text{N}_2}$ для примесей бора и фосфора при донорном и акцепторном изоконцентрационном легировании определены константы скорости рекомбинации избыточных собственных междоузельных атомов. Оценки радиусов взаимодействия показывают, что наиболее вероятными центрами захвата СМА являются пары легирующей примеси с вакансиями.

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений показано, что ослабление эффекта диффузии ускоренной окислением примесей В и Р в присутствии примеси Ge лучше описывается посредством учёта объёмной рекомбинации собственных междоузельных атомов на германиевых центрах, чем влиянием Ge на скорость поверхностной генерации СМА на МФГ SiO_2/Si . Определены параметры рекомбинации СМА на германиевых центрах при 1173 и 1273 К. Предполагается, что центрами рекомбинации могут являться комплексы Ge-V, для которых оценена энергия связи ~ 1 эВ.

Обнаружено, что присутствие Ge в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ вызывает ослабление сегрегационного переноса бора через межфазную границу SiO_2/Si , приводя к уменьшению количества бора, переходящего из кремния в диоксид кремния.

7 - Развита модельные представления, основанные на рассмотрении системы, состоящей из монокристаллического кремния, находящегося на нём слоя диоксида кремния и тонкого переходного слоя между ними. Разработана количественная модель термического оксидирования, учитывающая процессы диффузии частиц окислителя с внешней границы стехиометрического оксида как из неограниченного источника к его границе с пограничным нарушенным слоем, сегрегационный переход частиц окислителя в нарушенный слой и при дости-

жении критической концентрации образование "элементарного" слоя оксида. В рамках разработанной модели в диапазоне температур T - 1223 - 1423 К численно проанализированы экспериментальные данные по кинетике термического оксидирования кремния в сухом кислороде и установлена температурная зависимость толщины "элементарного" слоя оксида.

8 - В результате экспериментального исследования и математического моделирования установлена адекватная количественная связь между диффузионно-сегрегационным перераспределением фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ и пороговым напряжением р-канального МДП транзистора.

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н, проф. О.В. Александрову за постоянный интерес к работе, многочисленные советы и консультации, к.т.н., с.н.с. А.П. Коварскому за выполнение измерений концентрационных распределений примесей методом ВИМС.

Цитируемая литература

1. Александров О.В. Комплексообразование при диффузии фосфора в кремнии / О.В. Александров, Н.В. Ашкинадзе, Р.З. Тумаров // ФТТ.-1984.-Т.26, N 2.-С. 632-634.
2. Carrier - concentration reduction in high-dose phosphorus-implanted silicon caused by wet-oxygen oxidation / K. Yagi, K. Oyu, M. Tamura [et al] // Appl. Phys. Letters.-1979.-Vol. 35, N 3.-P. 275-277.
3. Deroux-Dauphin P. The influence of high pressure oxidation on boron redistribution in LOCOS structures / P. Deroux-Dauphin, J.P. Gonchond // J. Electrochem.Soc-1984.-Vol. 131,N 6.-P. 1418-1423.
4. Johannessen J. S. Observation of phosphorus pile-up at the $\text{SiO}_2\text{-Si}$ interface / J.S. Johannessen, W.E. Spicer, J.F. Gibbons // J. Appl. Phys.-1978.-Vol. 49, N 8.-P. 4453-4458.
5. Taniguchi K. Oxidation Enhanced Diffusion of Boron and Phosphorus in (100) Silicon / K. Taniguchi, K. Kurosawa, M. Kashiwagi // J. Electrochem. Soc.-1980.-Vol. 127,N10.-P. 2243-2248.
6. Miyake M. Oxidation-enhanced diffusion of ion-implanted boron in silicon in extrinsic conditions / M. Miyake // J. Appl. Phys.-1985.-Vol. 57, N 6.-P. 1861-1868.
7. Miyake M. Oxidation-enhanced diffusion of ion-implanted boron in heavily phosphorus-doped silicon / M. Miyake // J. Appl. Phys.-1985.-Vol. 58, N 2.-P. 711-715.
8. John J.P. Oxidation Enhanced Diffusion of Phosphorus in Silicon in Heavily Doped Background Concentrations / J.P. John, M. Law // J. Electrochem. Soc.-1993.-Vol. 140, N5.-P. 1489-1491.
9. Roth D.J. Oxidation-Enhanced Diffusion of Boron and Phosphorus in Heavily Doped Layers in Silicon / D.J. Roth, J.D. Plummer // J. Electrochem. Soc.-1994.-Vol. 141, N4.-P. 1074-1081.

10. Pfiester J.R. Anomalous co-diffusion effects of germanium on group III and V dopants in silicon / J.R. Pfiester, P.B. Griffin // Appl. Phys. Letters.-1988.-Vol. 52, N 6.-P. 471-473.

11. LeGoues F.K. Dopant redistribution during oxidation of SiGe / F.K.LeGoues, R. Rozenberg, B.S. Meyerson//Appl. Phys. Letters.-1989.-Vol. 54, N 8.-P. 751-753.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях

1. Афонин Н.Н. Влияние неоднородности структуры кристалла на неидентичность и рассогласование короткоканальных МОП транзисторов / Н.Н. Афонин, В.В. Гусаков // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО.-1987.-вып. 1.-С. 57-64.

2. Афонин Н.Н. Влияние неоднородности структуры кристалла на идентичность и согласование короткоканальных МДП транзисторов / Н.Н. Афонин, В.В. Гусаков // Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов. В 2 ч. Ч. 2 : тез. докл. П-й Всесоюз. научн.-техн. конф, Кишинев, 1986 г.-Кишинёв, 1986.- С. 25.

3. Афонин Н.Н. Прикладная программа двумерного моделирования операций планарного технологического процесса / Н.Н. Афонин // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО.-1987.-вып. 1.-С. 64-66.

4. Афонин Н.Н. Влияние перераспределения примеси фосфора при термическом окислении кремния на пороговое напряжение р-канальной МДП транзистора / Н.Н. Афонин, В.В. Гусаков // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО.-1987.-вып. 2.-С. 83-87.

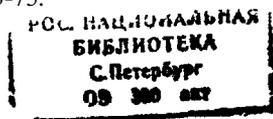
5. Афонин Н.Н. Перераспределение фосфора в системе SiO₂-Si / О.В. Александров, Н.Н.Афонин, А.П. Коварский // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов.-Москва, 17-19 окт. 1988 г.-М., 1988.-С. 96-97.

6. Афонин Н.Н. Накопление фосфора в приповерхностной области кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Тезисы докл. VI Всесоюзной конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов.-Москва, 17-19 окт. 1988 г.-М., 1988.-С. 97-98.

7. Перераспределение бора в кремнии на границе с боросиликатным стеклом / О.В. Александров, О.М. Аршинов, Н.Н. Афонин [и др] // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО.-1989.-ВЫП. 2.-С. 45-49.

8. Диффузионно-сегрегационное перераспределение донорных примесей в системе двуокись кремния - кремний / О.В. Александров, Н.Н. Афонин, Г.М. Гурьянов [и др] //Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО.-1989.-вып.2.-С. 50-55.

9. Афонин Н.Н. Накопление фосфора в приповерхностной области кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин, А.П. Коварский // Электронная техника. Сер. б, Материалы.-1989,-вып. 4(241).-С. 73-75.



10. Афонин Н.Н. Моделирование перераспределения фосфора при термическом окислении кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Известия вузов. Физика.-1990.-N 12.-С. 97-98.

П.Афонин Н.Н. Физико-технологическая модель порогового напряжения МДП транзистора / Н.Н. Афонин // Известия вузов. Радиоэлектроника.-1991.-N 3.-С. 48-52.

12. Афонин Н.Н. Особенности перераспределения бора в приповерхностной области кремния при диффузии из боросиликатного стекла / О.В. Александров, Н.Н. Афонин, О.М. Аршинов // ЖТФ.-1994.-Т. 64, N 6.-С. 101-105.

13. Афонин Н.Н. Модель накопления фосфора в приповерхностной области кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // ФТП.-1996.-Т. 30, N 9.-С. 1570-1577.

14. Афонин Н.Н. Неравновесная сегрегация фосфора в системе диоксид кремния - кремний / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // ФТП.-1998.-Т. 32, N 1.-С. 19-23.

15. Афонин П.Н. Термодинамика сегрегации примесей замещения на межфазной границе диоксид кремния - кремний / Н.Н. Афонин // Физические процессы в неупорядоченных полупроводниковых структурах : труды международной конф. US'99, Ульяновск, 1999,-Ульяновск, 1999.-С. 38.

16. Afonin N.N. Unequilibrium boron segregation at silicon thermal oxidation under pressure / O.V. Alexandrov, N.N. Afonin // Single crystal growth, strength problems, and heat mass transfer, 1999, P. 206.

17. Афонин Н.Н. Определение коэффициента сегрегации бора в системе диоксид кремния - кремний / О.В. Александров, Н.Н. Афонин, А.П. Коварский // Конденсированные среды и межфазные границы.-1999.-Т. 1, N 2.-С. 181-184.

18. Афонин Н.Н. Анализ сегрегации примесей замещения на межфазной границе диоксид кремний - кремний / Н.Н. Афонин // Конденсированные среды и межфазные границы.-1999.-Т. 1, N 3.-С. 241-244.

19. Афонин Н.Н. Неравновесная сегрегация бора при термическом окислении кремния под давлением / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Конденсированные среды и межфазные границы.-2000.-Т. 2, N 2.-С. 128-131.

20. Афонин Н.Н. Численное моделирование процессов формирования тонкопленочных гетероструктур металл (полупроводник) - собственный оксид / А.М. Ховив, Н.Н. Афонин // Труды IX Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000, Москва, 16-20 октября 2000 г., ИК РАН.-М., 2000.-С. 354.

21. Afonin N.N. The theory of discrete formation of the oxide films on a surface of semiconductors and metals under thermal, laser and field stimulation / A.M. Khoviv, N.N. Afonin, L.A. Malevskaya // Single crystal growth and heat mass transfer.-2001.-Vol. 1.-P. 229-233.

22. Afonin N.N. Unequilibrium phosphorus segregation at silicon thermal oxidation / O.V. Aleksandrov, N.N. Afonin // Single crystal growth and heat mass transfer.-2001.-Vol. 4.-P/859-862.

23. Афонин Н.Н. Анализ сегрегации примесей P3Э на межфазной границе α -Si/c-Si / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках : сб. трудов международного симпозиума, Санкт-Петербург, 23-24 окт. 2001 г.-СПб : Изд.-во СПбГТУ, 2001.-С.33.

24. Афонин Н.Н. Численное моделирование процессов формирования тонкоплёночных гетероструктур "металл (полупроводник) - собственный оксид" / А.М. Ховив, Н.Н. Афонин // Поверхность, Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.-2002.-N 6.-С. 109-112.

25. Афонин Н.Н. Влияние генерации собственных точечных дефектов на сегрегацию бора в системе a -SiO₂-c-Si / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сб. трудов III международной конференции, Санкт-Петербург, 2-4 июля 2002 г.-СПб : Изд.-во СПбГПУ, 2002.-С. 238.

26. Афонин Н.Н. Влияние примеси германия на сегрегацию бора на межфазной границе SiO₂/Si при термическом окислении кремния / Н.Н. Афонин // Конденсированные среды и межфазные границы.-2002.-Т. 4, N 2.-С. 101-106.

27. Афонин Н.Н. Модель диффузионно-сегрегационного перераспределения бора и фосфора в присутствии германия при термическом окислении кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : Материалы 1-й Всероссийской конференции ФАГРАН-2002, Воронеж 11-15 нояб. 2002 г., Воронеж : Изд.-во ВГУ, 2002.-С. 262-263.

28. Афонин Н.Н. Модель формирования оксидной плёнки при термическом окислении монокристаллического кремния / А.М. Ховив, Н.Н. Афонин // Журнал Физической Химии.-2003.-Т. 33, N 3.- С. 1-3.

29. Afonin N.N. Influence of germanium on redistribution of a boron and phosphorus at silicon thermal oxidation / O.V. Aleksandrov, N.N. Afonin // Semiconductor Science and Technology.-2003.-Vol. 18.-P. 139-143.

30. Афонин Н.Н. Влияние окислительных сред на диффузионно-сегрегационное перераспределение бора в системе термический диоксид кремния - кремний / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // ЖТФ.-2003.-Т. 73, вып 5.-С. 57-63.

31. Афонин Н.Н. Модель ослабления диффузии, ускоренной окислением, в сильно легированных слоях кремния / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // ФТП.-2003.-Т. 37, N 6.-С. 649-656.

32. Афонин Н.Н. Влияние собственных точечных дефектов на сегрегацию фосфора в системе a -SiO₂-c-Si / О.В. Александров, Н.Н. Афонин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сб. трудов IV международной конференции, Санкт-Петербург, 5-7 июля 2004 г.-СПб : Изд.-во СПбГПУ, 2004.-С. 39-40.

Работы N 1,3,4, 7-14,24, 28,30,31 опубликованы в изданиях, соответствующих списку ВАК.

В21228

Научное издание

Афонин Николай Николаевич

**ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКСИДИРОВАНИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Лицензия ЛР № 040324

Подписано в печать 25.10.2004 г. Формат 60x84 1/16. Печать трафаретная.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. 2,09. Заказ 289. Тираж 100 экз.

Воронежский госпедуниверситет. 394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86.
Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии университета.