

05;06;12

©1994 г.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ДИФФУЗИИ ИЗ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

О.В.Александров, Н.Н.Афонин, О.М.Аршинов

Методами дифференциальной проводимости и математического моделирования исследован процесс двухэтапной диффузии бора в кремний из боросиликатного стекла (БСС). Обнаружен эффект аномально сильного обеднения приповерхностной области кремния бором при отжиге в окислительной среде в случае присутствия в системе БСС-кремний образовавшегося на первом этапе диффузии обогащенного бором пограничного слоя SiB-фазы.

Особенностью диффузии бора в кремний с высокой поверхностной концентрацией из внешних жидких, твердых, газообразных источников и легированных пленок диоксида кремния является образование между растущим БСС и кремнием труднорастворимого пограничного слоя, обогащенного бором и являющегося продуктом химической реакции между бором и кремнием (так называемая SiB-фаза) состава SiB_{4-6} [1-5]. Она образуется при диффузии в широком диапазоне температур 1173-1473 К и не является барьером для диффузии бора [3]. Для предотвращения образования или облегчения удаления слоя SiB-фазы было предложено проводить процесс диффузии или его заключительный этап в среде кислорода [3,5]. При этом, как было показано методами инфракрасной спектроскопии и электронной оже-спектроскопии, пограничный слой превращается в пленку SiO_2 [3,5]. Образование пленки диоксида должно препятствовать дальнейшей диффузии бора из БСС в кремний и сопровождаться диффузионно-сегрегационным перераспределением его в окрестности границы раздела. Особенности такого процесса ранее не исследовались.

Целью настоящей работы являлось исследование перераспределения бора в кремнии на границе с БСС при проведении заключительного этапа процесса диффузии в среде кислорода.

В эксперименте использовались пластины бездислокационного кремния марки КЭФ-1 ориентации (111) диаметром 60 мм. Диффузия бора проводилась из твердого источника — пластины нитрида бора при температуре 1223 К в два этапа: сначала в потоке азота (расход 200 л/ч) в течение 5-95 мин, а затем 5 мин в потоке сухого кислорода

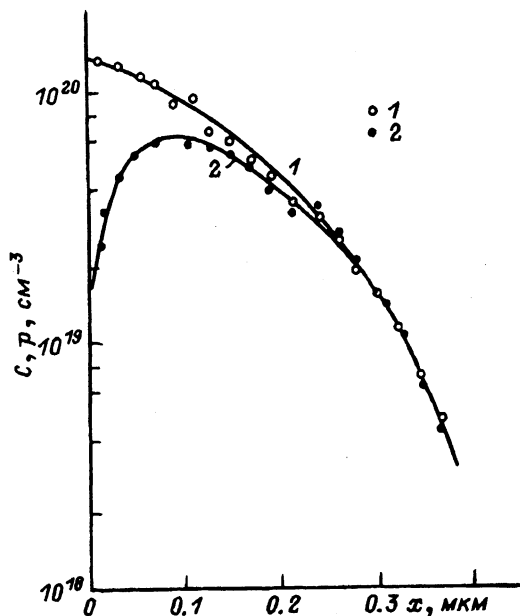


Рис. 1. Концентрационные распределения бора по глубине кремния при диффузии с образованием SiB-фазы ($T=1223$ K).

Время и атмосфера отжига: 1 — 30 мин в N_2 , 2 — 25 мин в N_2 плюс 5 мин в O_2 . Сплошные кривые — расчет, точки — эксперимент.

(расход 100 л/ч). Для части образцов с целью предотвращения образования SiB-фазы в системе БСС-Si на первом этапе диффузии в поток азота вводилось 3% кислорода. С помощью эллипсометра определялась толщина БСС, образовавшегося в процессе диффузии, а после его удаления в растворе плавиковой кислоты — толщина нерастворившейся пленки SiB-фазы. Концентрационные распределения (КР) основных носителей заряда (ОНЗ) по глубине кремния определялись методом дифференциальной проводимости с удалением тонких слоев кремния с помощью анодного окисления.

При проведении процесса диффузии в потоке азота независимо от времени отжига под слоем БСС образуется труднорастворимая в растворе плавиковой кислоты пленка SiB-фазы толщиной 4 нм. В течение 30 мин процесса вырастает слой БСС толщиной 13 нм. КР основных носителей заряда по глубине кремния имеют вид, характерный для диффузии из постоянного источника (рис. 1, точки 1). Величина поверхностной концентрации соответствует предельной растворимости электрически активной примеси бора при температуре диффузии $C_s=1.3 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$ [6]. Во время диффузии в два этапа при том же суммарном времени процесса вырастает легкорастворяющийся в плавиковой кислоте слой толщиной 35 нм, пленка SiB-фазы исчезает. Концентрация ОНЗ у поверхности кремния резко падает от $1.3 \cdot 10^{20}$ до $1.2-1.6 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$ (рис. 1, точки 2). Изменение времени проведения процесса диффузии бора в потоке азота с 5 до 95 мин не влияет на величину уменьшения поверхностной концентрации примеси на заключительном этапе процесса, однако сказывается на количестве бора, ушедшего из приповерхностного слоя кремния. Последнее изменяется при этом от 50 до 18% от первоначального количества примеси.

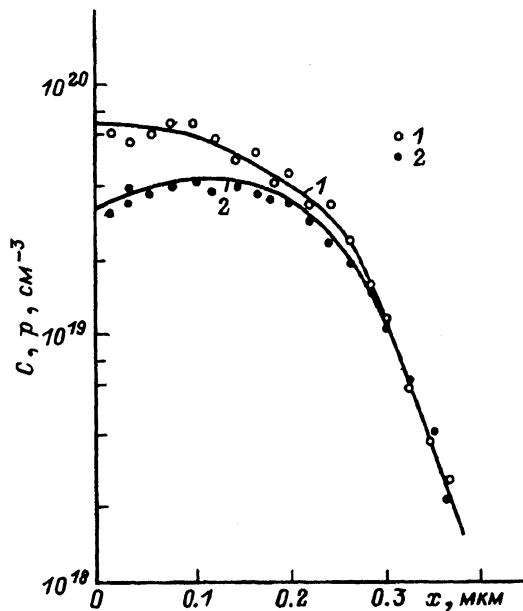


Рис. 2. Концентрационные распределения бора по глубине кремния при диффузии без образования SiB-фазы ($T=1223$ К).

Время и атмосфера отжига: 1 — 30 мин в $N_2+3\% O_2$, 2 — 25 мин в $N_2+3\% O_2$ плюс 5 мин в O_2 . Сплошные кривые — расчет, точки — эксперимент.

При проведении диффузии в потоке азота с добавлением 3% кислорода независимо от времени образования пограничного слоя SiB-фазы не наблюдается. В течение 30 мин процесса вырастает слой БСС толщиной 30 нм. КР основных носителей заряда по глубине кремния характеризуются меньшей, чем в первой серии образцов, поверхностной концентрацией — $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, точки 1). Эти особенности объясняются частичной блокировкой кислородом поступления паров диффузанта от пластин нитрида бора и образованием вследствие этого менее легированного БСС. При проведении двухэтапной диффузии при том же суммарном времени процесса концентрация ОНЗ у поверхности кремния падает до $3.2\text{--}3.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, точки 2). 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 втором этапе 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 $SiO_2\text{--}Si$, стремится уйти из кремния. Основные параметры, характеризующие подобное перераспределение, — коэффициент сегрегации бора в системе $SiO_2\text{--}Si$ и коэффициент его диффузии в кремнии. Значения указанных параметров находились с помощью математической модели процесса двухэтапной диффузии.

Перераспределение бора в кремнии на первом этапе диффузии из БСС в инертной среде моделировалось путем решения краевой задачи для уравнения диффузии с условием бесконечного источника на поверхности кремния

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C), \quad C(0, t) = C_s, \quad (1)$$

где $C(x, t)$ и D — концентрация и коэффициент диффузии бора в кремнии; x — координата, отсчитываемая от поверхности кремния в глубину образца; t — время; $\nabla = \partial/\partial x$ — оператор градиента.

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии бора в кремнии использовалась в виде

$$D(C) = h(D' + D''p/n_i), \quad (2)$$

где $h = 2p/(2p-C)$ — коэффициент, учитывающий ускорение диффузии внутренним электрическим полем [6]; D' и D'' — коэффициенты аппроксимации; p и n_i — концентрация основных и собственных носителей заряда при температуре диффузии соответственно.

Результаты моделирования первого этапа диффузии, удовлетворяющие экспериментальным КР бора в кремнии и зависимость $D(C)$, использовались при моделировании второго этапа процесса. Диффузионно-сегрегационное перераспределение бора при окислении кремния моделировалось путем решения краевой задачи типа Стефана для уравнения диффузии с движущейся границей раздела [7]. При этом уравнение (1) дополнялось условием сопряжения на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, отражающим закон сохранения общего количества примеси, проходящей через нее за счет ее движения и за счет градиента концентрации. В предположении равновесности процесса сегрегации [8] и в пренебрежении диффузией примеси в SiO_2 оно имеет вид [7]

$$D\nabla C + \frac{\partial W}{\partial t} \left(\alpha - \frac{1}{m} \right) C = 0,$$

где $\alpha = 0.44$ — отношение толщины окисленного кремния к толщине образовавшегося диоксида W ; m — коэффициент сегрегации, определенный как отношение равновесных концентраций примеси в Si и SiO_2 на границе раздела фаз.

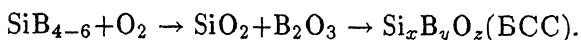
Интегрирование уравнений при моделировании диффузии на обоих этапах процесса осуществлялось на ЭВМ численно методом факторизации с использованием однородных неявных консервативных разностных схем [9]. При этом при решении задачи о перераспределении примеси при отжиге в окислительной среде применялся способ редукции ее с заменой переменных к задаче с неподвижными границами.

Результат моделирования диффузии на первом этапе (сплошные кривые 1 на рис. 1, 2) соответствует экспериментальным КР при значениях коэффициентов $D' = 3.77 \cdot 10^{-14}$ см²/с и $D'' = 1.7 \cdot 10^{-15}$ см²/с. Отметим, что значение D'' и особенно D' отличаются от соответствующих значений, найденных в работе [6], в 0.4 и 185 раз соответственно, что связано, по-видимому, с особенностями диффузии бора в условиях высокой поверхностной концентрации при относительно невысокой температуре.

Величины коэффициента сегрегации находились путем численного анализа экспериментальных КР в рамках описанной математической модели. Совпадение расчетных распределений с экспериментальными при проведении заключительного этапа диффузии в среде кислорода (рис. 1, 2, сплошные кривые 2) имеет место при значении коэффициента сегрегации $m = 0.04$ для образцов, содержащих пограничный слой

SiB-фазы, и $m = 0.22$ для образцов, в которых его образование предотвращалось. Полученное значение m в первом случае существенно ниже соответствующих значений, найденных для термического окисления легированного бором кремния ориентации (111) в среде сухого кислорода при $T = 1223$ К: $m=0.14-0.58$ [8,10], тогда как во втором случае величина m удовлетворяет этому интервалу.

Причиной необычайно малой величины коэффициента сегрегации при проведении заключительного этапа диффузии в среде кислорода представляется образование на границе БСС с кремнием не чистого диоксида кремния, как это было установлено в работах [3,5], а слоя БСС с содержанием бора, меньшим, чем на первом этапе диффузии в инертной среде. Этому процессу способствует образование на первом этапе диффузии в инертной среде обогащенного бором пограничного слоя SiB-фазы



В случае отсутствия этого слоя на первом этапе диффузии (при добавке 3% кислорода) коэффициент сегрегации имеет нормальную, характерную для границы SiO_2 -Si величину. Действительно, коэффициент распределения бора для системы БСС-Si, определенный в работе [2] для температур отжига 1273-1373 К, имел величину в диапазоне $m=0.025-0.058$, охватывающем полученное нами значение. Отличие коэффициентов сегрегации бора в системах SiO_2 -Si и БСС-Si связано, по-видимому, с различными состояниями бора в фазах SiO_2 и БСС.

Таким образом, путем численного анализа экспериментальных концентрационных распределений в рамках математической модели определены коэффициенты сегрегации бора в системе SiO_2 -Si, а также концентрационная зависимость коэффициента диффузии бора в кремнии. Обнаружен эффект аномального обеднения приповерхностной области кремния бором в процессе его двухэтапной диффузии из БСС в условиях образования обогащенного бором слоя SiB-фазы на границе раздела БСС-кремний.

Список литературы

- [1] Busen K.M., Fitzgibbons W.A., Tsong W.K. //J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115. N 3. P. 291-294.
- [2] Schwenker R.O. //J. Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118. N 2. P. 313-317.
- [3] Arai E., Nakamura H., Terunuma Y. //J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120. N 7. P. 980-987.
- [4] Negrini P., Ravaalia A., Solmi S. //J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 4. P. 609-613.
- [5] Pignatel G., Queirolo G. //J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. N 10. P. 1805-1810.
- [6] Fair R.B. //Impurity Doping Process in Silicon / Ed. F.F.Y.Wang. New York: North-Holland Publishing Co., 1981. Ch. 7. P. 315-422.
- [7] Александров О.В., Афонин Н.Н. // Изв. вузов. Физика. 1990. № 12. С. 97-98.
- [8] Fair R.B., Tsai J.C.C. //J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 12. P. 2050-2058.
- [9] Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
- [10] Colby J.W., Katz L.E. //J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. N 3. P. 409-412.