

01;06;12

Моделирование некоторых гетерогенных процессов полупроводниковой технологии

© Б.А. Зон, С.Б. Ледовский, А.Н. Лихолет

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

(Поступило в Редакцию 9 декабря 1996 г.)

Поставлены и решаются две задачи: диффузия в двухфазной системе с движущейся границей раздела и учет конечной скорости реакции при образовании новой фазы. Для нахождения численных решений использован вариационный метод, что имеет ряд преимуществ для практики.

Введение

Развитие микроэлектроники потребовало создания тематических моделей технологических процессов, используемых при изготовлении полупроводниковых приборов. Данному вопросу посвящена обширная литература (см., например, [1–7]). Тем не менее большое количество проблем в настоящее время еще не получили своего решения. Настоящая работа посвящена постановке и решению двух задач: 1) диффузия примеси в полупроводнике в условиях, когда в этом полупроводнике происходит образование новой фазы (окисление, силицидообразование и др.), и 2) образование новой фазы полупроводника при конечной скорости гетерогенной реакции. Обе эти задачи являются задачами стефановского типа, хотя первая из них линейная, а вторая нелинейная. Нахождение их численных решений проводится единым методом вариационным, что имеет ряд преимуществ для практики, а именно интерпретируемость результатов и возможность их описания с помощью графиков или таблиц относительно небольшого объема.

1. Диффузия примеси при гетерогенной реакции

а) Основное уравнение. Пусть "чистый" полупроводник (фаза a) расположен в полупространстве $x > 0$. Начальное распределение примеси описывается функцией $F(x)$. В момент $t = 0$ температура образца повышается. Для простоты будем считать, что повышение температуры происходит мгновенно. При этом на поверхности полупроводника начинает образовываться фаза b , толщина которой изменяется по закону $l(t)$, причем $l(0) = 0$.

При низкой температуре диффузией примеси можно пренебречь. При высокой температуре примесь начинает диффундировать и требуется определить распределение примеси в фазах a и b в произвольный момент времени. Поставленная задача описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x, t) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right). \quad (1)$$

Здесь $C(\cdot)$ — концентрация примеси, удовлетворяющая начальному условию

$$C(x, 0) = F(x), \quad (2)$$

$D(\cdot)$ — коэффициент диффузии примеси, зависимость которого от координат и времени связана с процессом образования фазы b .

Краевое условие для уравнения (1)

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3)$$

означает непроницаемость поверхности твердого тела для примеси. Коэффициент диффузии в нашей модели можно записать в виде двух эквивалентных выражений

$$D(x, t) = D_b + (D_a - D_b)\Theta(x - l(t)), \quad (4)$$

$$D(x, t) = D_a - (D_a - D_b)\Theta(l(t) - x). \quad (5)$$

Здесь $\Theta(\cdot)$ — единичная ступенчатая функция Хевисайда, D_a и D_b — постоянные величины — коэффициенты диффузии примеси в фазах a и b . Для решения задачи можно воспользоваться методом, изложенным в [8]. Однако в данном случае более простым является метод, излагаемый ниже. После подстановки формулы (4) в уравнение (1) получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_b \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = (D_a - D_b) \times \left[\Theta(x - l(t)) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \delta(x - l(t)) \frac{\partial C}{\partial x} \right], \quad (6)$$

где $\delta(\cdot)$ — дельта-функция Дирака.

Рассматривая правую часть уравнения как неоднородность перепишем это уравнение в виде интегродиффе-

ренциального уравнения

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} dy G_b(x, y; t) F(y) + (D_a - D_b) \times \int_0^t dt' \left[G_b(x, l(t'); t - t') \frac{\partial C(y, t')}{\partial y} \Big|_{y=l(t')} + \int_{l(t')}^{\infty} dy G_b(x, y; t - t') \frac{\partial^2 C(y, t')}{\partial y^2} \right]. \quad (7)$$

Здесь $G_b(\cdot)$ — функция Грина параболического оператора

$$\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \left(D_b \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

с граничным условием (3). Явный вид этой функции хорошо известен [9]

$$G_b(x, y, t) = (4\pi D_b t)^{-1/2} \left\{ \exp \left[-\frac{(x-y)^2}{4D_b t} \right] + \exp \left[-\frac{(x+y)^2}{4D_b t} \right] \right\}. \quad (8)$$

Для преобразования (7) учтем, что при $x > l(t)$ функция $C(\cdot)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0,$$

из которого легко получить соотношения

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l(t)} = - \int_{l(t)}^{\infty} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx = - \frac{1}{D_a} \int_{l(t)}^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} dx.$$

С помощью этих соотношений перепишем (7) в следующем виде:

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} dy G_b(x, y; t) F(y) + \frac{D_a - D_b}{D_a} \int_0^t dt' \int_{l(t')}^{\infty} dy [G_b(x, y; t - t') - G_b(x, l(t); t - t')] \frac{\partial C(y, t')}{\partial t'}. \quad (9)$$

Если вместо (4) при выводе использовать соотношение (5), то вместо формулы (9) получим

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} dy G_a(x, y; t) F(y) + \frac{D_b - D_a}{D_b} \int_0^t dt' \int_0^{l(t')} dy [G_a(x, y; t - t') - G_a(x, l(t'); t - t')] \frac{\partial C(y, t')}{\partial t'}, \quad (10)$$

где $G_a(\cdot)$ отличается от $G_b(\cdot)$ заменой D_b на D_a .

Уравнения (9) и (10) могут быть сведены к интегральным заменой

$$P(x, t) = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}.$$

После дифференцирования уравнений (9) и (10) по t получим

$$P(x, t) = \int_0^{\infty} dy G'_b(x, y; t) F(y) + \frac{D_a - D_b}{D_a} \int_0^t dt' \int_{l(t')}^{\infty} dy [G'_b(x, y; t - t') - G'_b(x, l(t'); t - t')] P(y, t'), \quad (11)$$

$$P(x, t) = \int_0^{\infty} dy G'_a(x, y; t) F(y) + \frac{D_b - D_a}{D_b} \int_0^t dt' \int_0^{l(t')} dy [G'_a(x, y; t - t') - G'_a(x, l(t'); t - t')] P(y, t'), \quad (12)$$

Здесь

$$G'(\cdot) = \frac{\partial G(\cdot)}{\partial t}.$$

Уравнения (11) и (12) являются основными для данного раздела. Для их вывода не потребовалось использование условий сшивания на границе раздела фаз a и b . При решении вариационным методом эти условия будут учтены выбором пробной функции. Таким образом, уравнения имеют достаточно общий характер. Поскольку уравнения (11) и (12) являются математически разными формами записи одного уравнения, то это позволяет при численном решении контролировать точность вычислений, сравнивая результаты, полученные для каждой формы записи.

Отметим также, что при проведенном рассмотрении не была учтена возможность различия молярных объемов фаз a и b . Учет этого различия не изменяет сути

изложенного метода и может быть достаточно просто выполнен. Это замечание относится и к разделу 2.

б) Методика численного расчета. Численное решение уравнений (11) и (12) проводилось вариационным методом. При этом в разных фазах используется различная аппроксимация, а на границе раздела фаз учитываются условия сшивания

$$C(l(t) - 0, t) = C(l(t) + 0, t),$$

$$D_b \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l(t)-0} = D_a \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l(t)+0}. \quad (13)$$

Условия сшивания здесь записаны для полностью проницаемой границы раздела фаз. Предполагая, что в начальный момент времени примесь была распределена по гауссовскому закону

$$F(x) = \exp \left(- \left(\frac{x - x_0}{\sigma} \right)^2 \right),$$

аппроксимируем $C(\cdot)$ следующей пробной функцией:

$$C(x, t) = N(t) \begin{cases} \exp \left(- \left(\frac{x - x_0(t)}{\sigma(t)} \right)^2 \right), & x \geq l(t), \\ x_0(t) \exp \left(\frac{x}{\bar{\sigma}(t)} \right)^2, & x < l(t). \end{cases} \quad (14)$$

Эта функция зависит от пяти функций времени: $N(t)$, $x_0(t)$, $\sigma(t)$, $\bar{x}_0(t)$, и $\bar{\sigma}(t)$, из которых $x_0(t)$ и $\sigma(t)$ считались независимыми, а $N(t)$, $\bar{x}_0(t)$, и $\bar{\sigma}(t)$ были определены численно из условий сшивания (13) и условия сохранения количества примеси

$$\int_0^\infty C(x, t) dx = \int_0^\infty F(x) dx = \text{const.}$$

Вид пробной функции $P(\cdot)$ получен из соотношений

$$P(x, t) = D_a \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \quad x \geq l(t), \quad (15)$$

$$P(x, t) = D_b \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \quad x < l(t), \quad (16)$$

которые следуют непосредственно из уравнения (1) и выражения (4) или (5). Подставив (14) в (15) и (16), найдем вид $P(\cdot)$

$$P(x, t) = N(t) \begin{cases} \frac{2D_a}{\sigma^2(t)} \exp \left(- \left(\frac{x - x_0(t)}{\sigma(t)} \right)^2 \right) \times \left[\frac{2(x - x_0(t))^2}{\sigma^2(t)} - 1 \right], & x \geq l(t), \\ \frac{2D_b}{\bar{\sigma}^2(t)} x_0(t) \exp \left(\frac{x}{\bar{\sigma}(t)} \right)^2 \times \left[\frac{2x^2}{\bar{\sigma}^2(t)} + 1 \right], & x < l(t) \end{cases}$$

Оптимизация проводилась методом золотого сечения из условия минимизации нормы уравнения (11)

$$R_a(t) = \int_0^\infty Q_a^2(x, t) dx,$$

где

$$Q_a(x, t) = \int_0^\infty dy G'_b(x, y; t) F(y) + \frac{D_a - D_b}{D_a} \int_0^t dt' \int_{l(t')}^\infty [G'_b(x, y; t - t') - G'_b(x, l(t'); t - t')] P(y, t') dy - P(x, t).$$

Для контроля точности вычислений минимизировалась также норма уравнения (12)

$$R_b(t) = \int_0^\infty Q_b^2(x, t) dx,$$

где

$$Q_b(x, t) = \int_0^\infty dy G'_a(x, y; t) F(y) + \frac{D_b - D_a}{D_b} \int_0^t dt' \int_0^{l(t')} [G'_a(x, y; t - t') - G'_a(x, l(t'); t - t')] P(y, t') dy - P(x, t).$$

Результаты вычислений зависят от соотношения коэффициентов диффузии фаз a и b и приведены в следующем разделе.

в) Численные результаты и их обсуждение.

1) $D_a \ll D_b$. Типичным примером этого случая может служить диффузия фосфора при образовании силицида титана TiSi. При $T = 600^\circ\text{C}$ коэффициенты диффузии фосфора $D_a = D_{\text{Si}} = 0.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_b = D_{\text{TiSi}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ [1,10]. Результаты расчетов приведены на рис. 1, где t_0 — время, за которое концентрация примеси в максимуме уменьшается в два раза,

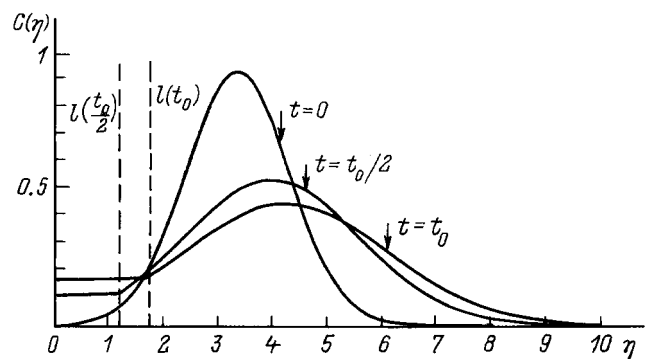


Рис. 1. Распределение концентрации примеси по глубине через различные интервалы времени от начала образования силицида для случая $D_a \ll D_b$.

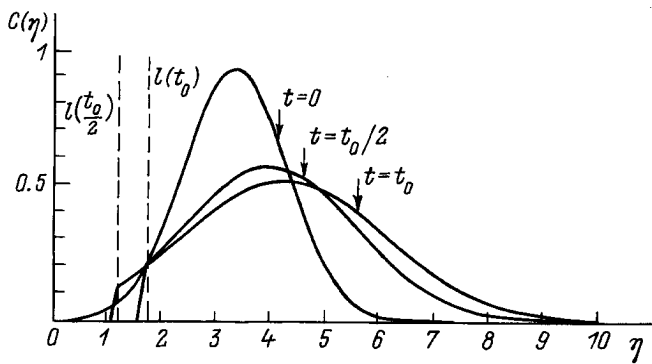


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для случая $D_a \gg D_b$.

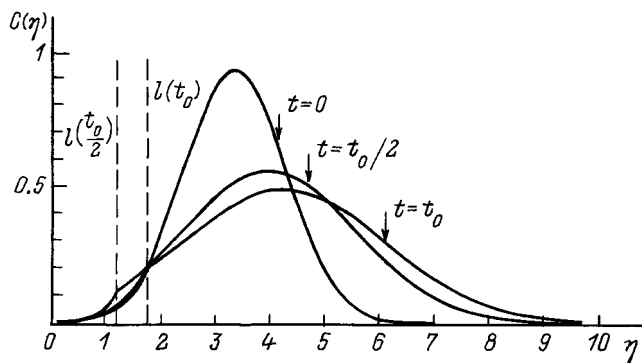


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для случая $D_a \sim D_b$.

$\eta = x/\sqrt{4\pi D_a t_0}$ — безразмерная переменная, имеющая смысл длины. Вертикальные пунктирные линии обозначают положение границы раздела фаз. При вычислении считалось, что граница движется по параболическому закону. В единицах η

$$l(t) = \sqrt{\frac{\pi t}{t_0}}.$$

Плавный профиль распределения и накопления примеси в фазе b есть результат большого отношения коэффициентов диффузии $D_b/D_a = 3 \cdot 10^4$. Подобное поведение примеси наблюдалось экспериментально в работах [11–13].

2) $D_a \gg D_b$. Такая ситуация возникает при образовании силицидов металлов платиновой группы (Pd и Pt) для широкого класса примесей (P, As, Sb и др.) [11,13–15]. В качестве вычислительного примера рассмотрены следующие значения коэффициентов диффузии: $D_a = 0.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_b = 0.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{s}$. Результаты вычислений приведены на рис. 2. Видно, что этот случай соответствует вытеснению примеси из фазы b .

3) $D_a \sim D_b$. Этот случай редко встречается в теории диффузии примесей в полупроводниках, однако рассмотрен здесь, так как полученные результаты могут быть полезны для решения других задач, например теории теплопроводности. Результаты вычислений приведены на

рис. 3. Рассмотрен случай $D_a = 0.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_b = 0.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$.

В частном случае, когда коэффициенты диффузии близки ($|D_a - D_b| \ll D_a, D_b$), в теории возникает параметр малости. В этом случае уравнения (9) и (10) могут быть решены методом последовательных приближений. На этом вопросе мы здесь останавливаться не будем.

2. Влияние конечной скорости химической реакции на структуру границы раздела фаз

а) Математическое моделирование процесса. Рассмотрим для определенности реакцию образования силицида, причем будем полагать, что силицид образуется в результате диффузии металла в кремний. Пусть до начала процесса металл занимал область $x < 0$, а кремний — область $x > 0$. Уравнение, описывающее процесс, запишем в следующем виде:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M \frac{\partial M}{\partial x} \right) + S, \quad (17)$$

где M — концентрация свободных атомов металла; D_M — коэффициент диффузии металла, который в общем случае зависит от координаты и времени; S — плотность "стока" атомов металла, связанная с возможностью образования силицида.

Краевое и начальное условия к уравнению (17) имеют обычный вид

$$M(0, t) = n_0, \quad M(x, 0) = 0, \quad x > 0, \quad (18)$$

где n_0 — плотность атомов в чистом металле.

Для вычисления величины S рассмотрим скорость образования силицида. Пусть n_a — концентрация свободных атомов кремния, n_b — концентрация силицида. Тогда

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = k n_a M, \quad (19)$$

где k — постоянная скорости реакции.

Здесь рассматривается простейший случай, когда устойчивый силицид имеет химическую формулу MeSi . Отметим, что хорошо известный параболический режим кинетики [5] возникает в пределе бесконечно быстро протекающих химических реакций, при $k \rightarrow \infty$. Целью данного раздела является учет конечности величины k . Пренебрегая возможностью выделения или поглощения тепла в процессе реакции, будем считать постоянную скорость реакции k , равно как и коэффициент диффузии D_M , не зависящими явно от времени. Легко видеть, что

$$S = \left(\frac{\partial M}{\partial t} \right)_R = -\frac{\partial n_b}{\partial t}, \quad (20)$$

где $(\partial M/\partial t)_R$ означает изменение числа атомов металла в некоторой малой области пространства, обусловленное протеканием реакции.

Не учитывая изменения объема твердого тела в процессе реакции, можно наряду с уравнением (19) записать соотношение

$$n_a + n_b = n_{a0}, \quad (21)$$

где n_{a0} — концентрация атомов кремния в "чистом" кремнии.

Формула (21) выражает закон сохранения плотности атомов кремния, имеющий место в отсутствие диффузии кремния. Подставляя (21) в (19), получим

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = k(n_{a0} - n_b)M. \quad (22)$$

Решение этого уравнения при условии $n_b(x, 0) = 0$ имеет вид

$$n_b(x, t) = n_{a0} \left\{ 1 - \exp \left[-k \int_0^t M(x, t') dt' \right] \right\}. \quad (23)$$

Подставляя это выражение в (20), (17), найдем уравнение для распределения свободного металла в области $x > 0$

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M \frac{\partial M(x, t)}{\partial x} \right) - kn_{a0}M(x, t) \exp \left[-k \int_0^t M(x, t') dt' \right]. \quad (24)$$

Уравнение (24) является нелинейным интегродифференциальным уравнением, поэтому аналитическое исследование его вызывает значительные трудности. Существенное упрощение уравнения получается, если предположить, что коэффициент диффузии металла в чистом кремнии и в силициде одинаков. Именно этот случай мы и рассмотрим.

б) Аналитическое рассмотрение случая $D_M = \text{const}$. Введем безразмерные переменные

$$\rho^2 = \frac{n_{a0}}{n_0}, \quad \tau = kn_0t, \quad \xi = \left(\frac{kn_0}{D_M} \right)^{\frac{1}{2}} x, \quad (25)$$

$$g(\xi, \tau) = \frac{M(\xi, \tau)}{n_0}$$

и перепишем уравнение (24) и дополнительные условия (18)

$$\frac{\partial g(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 g(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - \rho^2 g(\xi, \tau) \times \exp \left[- \int_0^\tau g(\xi, \tau') d\tau' \right], \quad (26)$$

$$g(0, \tau) = 1, \quad g(\xi, 0) = 0.$$

От интегродифференциального уравнения (26) можно перейти к дифференциальному, если ввести новую исконую величину

$$f(\xi, \tau) = \int_0^\tau g(\xi, \tau') d\tau'.$$

Уравнение для $f(\xi, \tau)$ имеет вид уравнения Колмогорова–Петровского–Пискунова

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + \rho^2 (\exp(-f) - 1), \quad (27)$$

$$f(0, \tau) = \tau, \quad f(\xi, 0) = 0. \quad (28)$$

При этом дополнительное условие

$$g(\xi, 0) = \frac{\partial f}{\partial \tau} \Big|_{\tau \rightarrow 0}$$

удовлетворяется автоматически. Аналитическое решение краевой задачи (27), (28) можно получить в двух предельных случаях.

1) Область $f \leq 1$. Условия физической реализации этой области будут выяснены ниже. Разлагая $\exp(-f)$ в (27) в ряд и оставляя два члена, получим линейное уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - \rho^2 f. \quad (29)$$

Решение этого уравнения с дополнительными условиями (28) имеет следующий вид:

$$f(\xi, \tau) = \frac{1}{2} \left\{ \left(\tau - \frac{\xi}{2\rho} \right) \exp(-\rho\xi) \left[1 + \Phi \left(\rho\sqrt{\tau} - \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] + \left(\tau + \frac{\xi}{2\rho} \right) \times \exp(\rho\xi) \left[1 - \Phi \left(\rho\sqrt{\tau} + \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] \right\}. \quad (30)$$

Здесь $\Phi(\cdot)$ — интеграл вероятности [9]. Формула (30) упрощается при

$$\xi \ll \sqrt{\tau} \ll 1. \quad (31)$$

В этом случае

$$f(\xi, \tau) \simeq \left(1 - \frac{\xi}{\sqrt{\pi\tau}} \right) \tau. \quad (32)$$

Нетрудно видеть, что условие (31) возникает в начальный период протекания реакции вблизи границы раздела металл–кремний. В этой области плотность атомов металла меняется по линейному закону

$$g(\xi, \tau) \simeq 1 - \frac{\xi}{\sqrt{\pi\tau}}. \quad (33)$$

Как известно, интеграл вероятности весьма быстро достигает асимптотического значения. Поэтому при выполнении условий

$$\xi \gg \sqrt{\tau}, \quad \xi > 2\rho\tau \quad (34)$$

формула (30) также упрощается

$$f(\xi, \tau) \simeq \frac{8\tau^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}\xi^3} \left(1 - \frac{4\rho^2\tau^2}{\xi^2}\right)^{-2} \exp\left(-\rho^2\tau - \frac{\xi^2}{4\tau}\right),$$

$$g(\xi, \tau) \simeq \frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}\xi} \left(1 - \frac{4\rho^2\tau^2}{\xi^2}\right)^{-1} \exp\left(-\rho^2\tau - \frac{\xi^2}{4\tau}\right). \quad (35)$$

Условия (34), а следовательно, и формулы (35) имеют место вдали от границы раздела фаз силицид–кремний, где плотность атомов металла мала. Наконец, в области

$$\xi \gg \frac{1}{\rho}, \quad \xi \gg \sqrt{\tau}, \quad \xi < 2\rho\tau \quad (36)$$

имеем

$$f(\xi, \tau) \simeq \left(\tau - \frac{\xi}{2\rho}\right) \exp(-\rho\xi),$$

$$g(\xi, \tau) \simeq \exp(-\rho\xi). \quad (37)$$

Область (36) находится ближе к границе раздела силицид–кремний, поэтому плотность атомов металла спадает здесь по экспоненциальному закону, тогда как в области (34) — по гауссовскому.

Формулы (35), (37) теряют смысл при $\xi = 2\rho\tau$. В этом случае

$$f\left(\xi, \tau = \frac{\xi}{2\rho}\right) \simeq \begin{cases} \frac{\xi}{2\rho} - \left(\frac{2\xi}{\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, & \xi \ll 1, \\ \left(\frac{\xi}{\rho}(2\rho)^3\right)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\rho\xi), & \xi \gg 1, \end{cases}$$

$$g\left(\xi, \tau = \frac{\xi}{2\rho}\right) \simeq \begin{cases} \frac{1}{2} - \left(\frac{2\rho\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, & \xi \ll 1, \\ \left(\frac{1}{2} + (8\pi\rho\xi)^{-\frac{1}{2}}\right) \times \exp(-\rho\xi), & \xi \gg 1, \end{cases} \quad (38)$$

2) Область $f \gg 1$. Здесь можно пренебречь экспонентой в уравнении (27) и записать решение краевой задачи в следующем виде:

$$f(\xi, \tau) \simeq \left(\tau + \frac{\xi^2}{2}\right) \left[1 - \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right)\right] - \frac{\xi\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right) - \rho^2 \int_0^{\tau} d\tau' \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau - \tau'}}\right). \quad (39)$$

В стационарном режиме вблизи границы раздела металл–силицид при

$$\tau \gg 1, \quad \xi^2 \ll \tau \quad (40)$$

можно получить следующие выражения:

$$f(\xi, \tau) \simeq \tau \left(1 - \frac{2\xi}{\sqrt{\pi\tau}}\right), \quad g(\xi, \tau) \simeq 1 - \frac{\xi}{\sqrt{\pi\tau}}. \quad (41)$$

При получении последних формул оценка последнего члена в (39) проводилась следующим образом. После замены переменных $\xi/(2\sqrt{\tau - \tau'}) = s$ функция $\Phi(\cdot)$ была разложена в ряд

$$\Phi(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-s^2) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{2^i s^{2i+1}}{(2i+1)!!} \quad (42)$$

и почленно проинтегрирована. Как и в случае (33), плотность атомов металла в этом предельном случае меняется по линейному закону.

Для нахождения безразмерной концентрации силицида $g_b = n_b/n_0$ в каждом из рассмотренных случаев достаточно подставить $f(\cdot)$ из (30), (32), (35), (37)–(39) или (41) в формулу

$$g_b(\xi, \tau) = 1 - \exp(-f(\xi, \tau)). \quad (43)$$

Таким образом, рассмотрение линеализованного уравнения (27) позволяет найти $g(\xi, \tau)$ и $g_b(\xi, \tau)$ вблизи границы раздела металл–силицид и вдали от границы раздела силицид–кремний. Для нахождения распределения концентрации металла и силицида вблизи границы силицида с кремнием требуется использовать численные методы даже при $D_M = \text{const}$.

в) Методика численного расчета. Для $f(\cdot)$ было выбрано выражение

$$f(\xi, \tau) = \tau \exp\left(-\alpha(\tau)\xi^{\beta(\tau)}\right), \quad (44)$$

которое, исходя из краевого и начального условий и аналитических аппроксимаций, было использовано для численного решения уравнения (27).

Численные зависимости $\alpha(\tau)$ и $\beta(\tau)$ находились методом оптимизации. Для этого весь интересующий нас промежуток времени от начала процесса разбивается на малые интервалы $|\tau_i, \tau_{i+1}|$, в пределах каждого из которых α и β можно считать постоянными. Величина

$$\text{dif}(\xi, \tau_i, \tau_{i+1}) \equiv \int_{\tau_i}^{\tau_{i+1}} \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} d\tau - f(\tau_{i+1}) + f(\tau_i) + \rho^2 \times \left(\int_{\tau_i}^{\tau_{i+1}} \exp(-f(\tau)) d\tau - (\tau_i - \tau_{i+1}) \right)$$

после подстановки $f(\xi, \tau)$ из (44) и замены интегралов их приближенными значениями по формуле трапеций может быть представлена в виде

$$\text{dif}(\xi, \tau_i, \tau_{i+1}) \cong \frac{\tau_{i+1} - \tau_i}{2} \left\{ \exp(-\alpha\xi^\beta) [\alpha\beta\xi^{\beta-2} \times (\alpha\beta\xi - \beta - 1)(\tau_i + \tau_{i+1}) - 2] - \rho^2 [\exp(-\tau_{i+1} \exp(-\alpha\xi^\beta)) + \exp(-\tau_i \exp(-\alpha\xi^\beta)) - 2] \right\}.$$

На каждом интервале $[\tau_i, \tau_{i+1}]$ значения $\alpha((\tau_i + \tau_{i+1})/2)$ и $\beta((\tau_i + \tau_{i+1})/2)$ определяются методом "золотого сечения" из условия минимизации величины

$$S_{i,i+1} \equiv \int_0^\infty \text{dif}^2(\xi, \tau_i, \tau_{i+1}) d\xi. \quad (45)$$

По известным α и β значения f и g_b находятся по формулам (44) и (43), а концентрация металла рассчитывается по формуле

$$g(\xi, \tau) = \frac{\partial f}{\partial \tau}. \quad (46)$$

2) Результаты расчетов и их обсуждение. В этом разделе приведены результаты численного решения уравнения (27) согласно описанной выше методике в интервале изменения τ_i от 0 до 16 при $\rho = 1$. Из расчета следует, что в этих условиях $\beta \approx 1$, что позволяет в принципе в данном случае ограничиться одной оптимизируемой зависимостью $\alpha(\tau)$. Однако заранее этого утверждать было нельзя, поэтому для общности при расчете производится оптимизация как $\alpha(\tau)$, так и $\beta(\tau)$. На рис. 4 представлены зависимости распределения концентрации силицида от координаты в различные моменты времени от начала реакции. Видно, что при малых временах концентрация силицида даже у поверхности меньше концентрации атомов исходного материала и монотонно спадает в глубь кристалла. Этот факт является результатом учета конечной скорости реакции. С увеличением времени реакции в приповерхностном слое образуется слой силицида с постоянной концентрацией, равной концентрации исходного материала. За ним следует переходная область переменного состава и далее исходный материал. С дальнейшим увеличением времени процесса увеличиваются как толщина слоя силицида, так и толщина переходной области (за толщину слоя силицида принималось расстояние от поверхности до плоскости с концентрацией силицида 0.9 от максимальной, за толщину переходного слоя — расстояние между плоскостями с концентрациями 0.9 и 0.1 от максимальной). При этом зависимость толщины

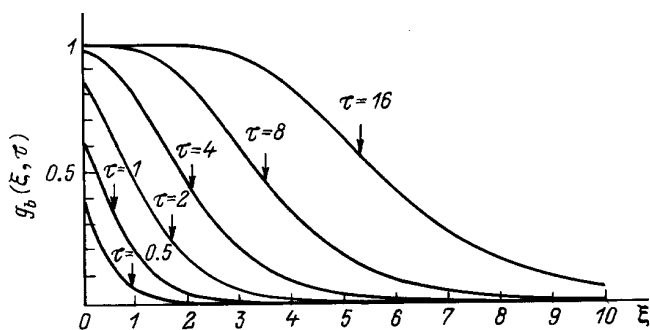


Рис. 4. Распределение концентрации силицида по глубине через различные интервалы времени от начала процесса.

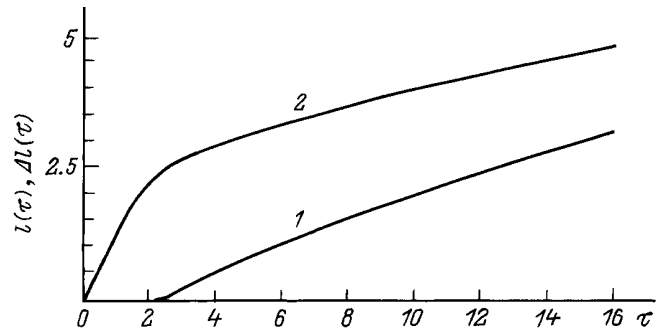


Рис. 5. Зависимость толщины силицида (1) и толщины переходного слоя (2) от времени.

слоя силицида l от времени (рис. 5, кривая 1) идет ближе к линейной, чем $l \sim \sqrt{\tau}$, характерной для модели процесса, в которой не учитывается конечная скорость реакции силицидообразования. На зависимости толщины переходного слоя (Δl) от времени (рис. 5, кривая 2) можно выделить два участка, близких к линейным. Первый участок более быстрого роста соответствует этапу, когда концентрация силицида у поверхности еще не пришла к насыщению. Этот этап характеризуется временем индукции реакции. После прихода концентрации у поверхности к насыщению из переходной области со стороны поверхности начинает выделяться слой силицида и результирующий рост толщины переходной области существенно замедляется. Таким образом, кроме более корректного определения скорости образования силицида предложенная модель позволяет учитывать наличие переходного слоя и рассчитывать его параметры в зависимости от условий реакции.

Список литературы

- [1] Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology. Vol. 1. Oxidation, Diffusion and Epitaxy / Ed. R.M. Burger, R.P. Donovan. New Jersey: Prentice Hall, 1967. (Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия / Под ред. Р.Бургера, Р.Донована. М.: Мир, 1969).
- [2] Thin films — interdiffusion and reactions / Ed. J.M. Poate, K.N. Tu, J.M. Mayer. New Jersey, 1978. (Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж.Поута, К.Ту, Дж.Мейера. М.: Мир, 1982).
- [3] Murarka S.P. Silicides for VLSI Applications. Academic Press, New York: 1983. (Пер. Ш.Мюрарка. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986).
- [4] Маслов В.П., Данилов В.Г., Волосов К.А. Математическое моделирование процессов тепломассопереноса. М.: Наука, 1987.
- [5] Muller R.S., Kamins T.I. Devise Electronics for Integrated Circuits. John Wiley & Sons, New York, 1986. (Маллер Р., Кейминс Т. Элементы интегральных схем. М.: Мир.: 1989).
- [6] Гершинский А.Е., Ржанов А.В., Черепов Б.И. // Поверхность. Физика, Химия, Механика. 1982. № 2. С. 1.

- [7] *Васильев С.В., Герасименко Н.Н.* // Поверхность. Физика, Химия, Механика. 1986. № 7. С. 57.
- [8] *Лобов Б.Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
- [9] *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. 4-е изд. М.: Наука, 1972.
- [10] *Gas P., Scilla G., Michel A.* et al. // Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 11. P. 5335.
- [11] *Writtmer M., Ting C.Y., Tu K.N.* // Thin. Sol. Films. 1983. Vol. 104. P. 191.
- [12] *Wei C.J., Katz W., Smitz C.* // Thin. Sol. Films. 1983. Vol. 104. P. 215.
- [13] *Writtmer M., Seidel T.E.* // Appl. Phys. 1988. Vol. 49. N 12. P. 5827.
- [14] *Ohdomari I., Tu K.N., Sugaro K.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38. N 12. P. 1015.
- [15] *Thornton P.L.* // Electron Lett. 1981. Vol. 17. N 14. P. 480.