

## Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии

© О.В. Александров<sup>¶</sup>

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

(Получена 27 мая 2003 г. Принята к печати 18 июня 2003 г.)

На основе дуального парного механизма промоделирована диффузия бора в кремнии при высокой поверхностной концентрации. Проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными и с расчетами по модели SUPREM-3. Показано, что модель позволяет описать концентрационные профили и концентрационную зависимость коэффициента диффузии бора в широком интервале температур 800–1100°C.

Бор является фактически единственной акцепторной примесью, используемой в качестве основной легирующей примеси в планарной технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на основе кремния. Как и для других основных легирующих примесей в кремнии (P, As, Sb), для примеси бора характерна концентрационная зависимость коэффициента диффузии. Зависимость коэффициента диффузии бора от локальной концентрации основных носителей заряда была определена из анализа концентрационных профилей, а также из опытов по изоконцентрационной диффузии [1–3] в виде выражения

$$D = D^0 + D^+ = D_i^0 + D_i^+ \left( \frac{p}{n_i} \right), \quad (1)$$

где  $D^0$  и  $D^+$  — парциальные коэффициенты диффузии бора посредством нейтральных и положительно заряженных собственных точечных дефектов (СТД),  $p$  — концентрация дырок,  $n_i$  — собственная концентрация носителей заряда, индекс  $i$  указывает на собственный кремний. Зависимость вида (1) позволяет вполне удовлетворительно описать диффузию бора при температурах  $\gtrsim 1000^\circ\text{C}$  и используется в программе физико-технологического моделирования SUPREM-3 [4].

При невысоких температурах диффузии ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) и достаточно высоких поверхностных концентрациях ( $C_s > n_i$ ) наблюдается отклонение концентрационной зависимости коэффициента диффузии от зависимости вида (1) в области малых концентраций профиля ( $C < n_i$ ) [5], а также появление некоторых дополнительных особенностей диффузии, характерных для другой основной легирующей примеси — фосфора, но более слабо выраженных. В частности, при пониженных температурах диффузии (800–900°C) на профилях концентрации бора обнаруживаются перегиб и хвост [5–7], причем температурная зависимость концентрации в области перегиба близка к соответствующей зависимости для фосфора [6].

Для описания диффузии бора Андерсон и Гиббонс [8] предложили механизм диффузии посредством нейтральных пар атомов бора с вакансиями  $BV^0$  ( $B^-V^+$ ), который

позволял объяснить концентрационную зависимость коэффициента диффузии вида (1),  $D \propto p/n_i$ . Появление хвоста на концентрационном профиле авторы работы [6] связывали с двухпоточной диффузией примеси — по узлам (посредством пар примесь–вакансия) при высоких концентрациях и по междоузлиям при низких. По оценкам, сделанным в работе [6], энергия образования межузельных атомов бора (1.5 эВ) значительно меньше энергии образования собственных межузельных атомов (СМА). Отметим, однако, что при слабом взаимодействии между потоками двухпоточные модели не позволяют получать инвариантность концентрационных профилей относительно приведенной глубины  $x/\sqrt{t}$  ( $x$  — глубина,  $t$  — время диффузии), а при сильном взаимодействии не дают перегиба. Были предприняты попытки моделирования диффузии бора на основе квазиравновесных парных моделей с участием пар примесь–СМА в различных зарядовых состояниях [9], а также одновременного участия пар примесь–СМА ( $BV$ ) и примесь–вакансия ( $BV$ ) [10]. В обеих работах делались допущения, ограничивающие применимость моделей, а также использовался ряд подгоночных параметров. Тем не менее согласие с экспериментальными профилями концентрации бора было не вполне удовлетворительным. В многочастичных моделях [11–13] рассматривались все возможные взаимодействия ионизованных атомов примеси с СТД обоих типов (вакансий и СМА) в различных зарядовых состояниях ( $0, \pm 1, \pm 2$ ), образование примесно-дефектных пар обоих типов, взаимодействие СТД обоих типов с примесно-дефектными парами и СТД противоположного типа, а также перезарядка всех участвующих в диффузии компонентов. Такое рассмотрение приводит к необходимости решения системы большого количества дифференциальных уравнений в частных производных (до 20) с большим количеством неопределенных параметров (до 134) [13]. В этом случае возникает проблема адекватности и единственности решения, поскольку найденные одноименные параметры отличаются друг от друга в разных моделях и зачастую отличаются от известных экспериментальных.

Цель настоящей работы заключается в моделировании диффузии бора в кремнии в рамках достаточно простой модели на основе дуального парного механизма, разработанной нами ранее для случая диффузии фосфора в кремнии [14].

<sup>¶</sup> E-mail: Aleksandrov@svs.ru

В рамках модели [14] диффузия примеси замещения осуществляется по дуальному парному механизму — посредством пар ионизованной примеси (в нашем случае бора) с СТД обоих типов — вакансиями (BV) и СМА (BI),

$$D_B = D_{BV} + D_{BI} = D_{BV}^* a_V + D_{BI}^* a_I, \quad (2)$$

где  $D_{BV}$  и  $D_{BI}$  — составляющие коэффициента диффузии бора ( $D_B$ ) посредством пар BV и BI соответственно,  $a_V$  и  $a_I$  — концентрации вакансий и СМА, отнесенные к соответствующим термодинамически равновесным концентрациям,  $a_V = C_V/C_V^*$  и  $a_I = C_I/C_I^*$ , верхний индекс (\*) означает условие термодинамического равновесия по СТД ( $a_V = a_I = 1$ ). Полагаем, что между вакансиями и СМА выполняется условие локального равновесия,  $C_V C_I = \text{const}$ , откуда  $a_V = 1/a_I$ .

СТД и их пары с ионизованной примесью находятся в различных зарядовых состояниях, вклад которых в диффузию бора учитывается непосредственно — с помощью относительных долей диффузии посредством вакансий ( $f_V$ ) и СМА ( $f_I$ ) в соответствующих зарядовых состояниях ( $f_V^0 + f_I^0 = 1, f_V^+ + f_I^+ = 1$ ):

$$D_{BV}^* = f_V^0 D^0 + f_V^+ D^+, \quad D_{BI}^* = f_I^0 D^0 + f_I^+ D^+. \quad (3)$$

Отклонение концентраций СТД от термодинамически равновесных в рамках модели [14] осуществляется вследствие диффузии нейтральных пар примесь–СМА из области профиля распределения с высокой концентрации пар и примеси в область с их малой концентрацией. При последующем распаде пар происходит освобождение СМА, которые в области с малой концентрацией оказываются избыточными ( $a_I > 1$ ). В случае одностадийной диффузии с постоянной концентрацией примеси на поверхности ( $C_s = \text{const}$ ) пересыщение по СМА определяется выражением [14]

$$a_I(x) = \frac{1 + k_{IF} C_s p_s}{1 + k_{IF} C p}, \quad (4)$$

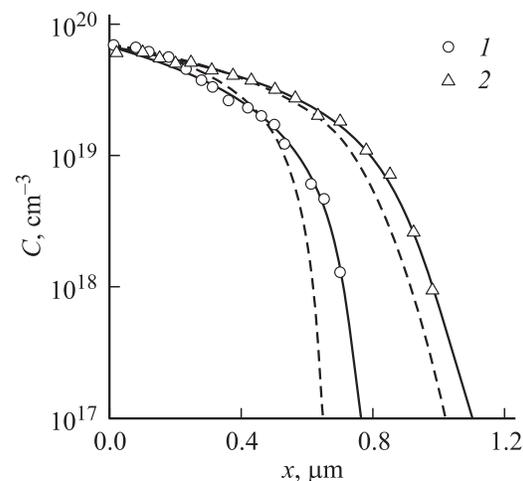
где  $k_{IF} = k_I k_F$ ,  $k_I$  — константа равновесия реакции перезарядки СМА ( $I^0 + h^+ \leftrightarrow I^+$ ),  $1/k_I = N_v \times \exp[-(E_I^+ - E_v)/kT]$ ,  $N_v$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $(E_I^+ - E_v)$  — энергия уровня положительно заряженного СМА относительно потолка валентной зоны,  $k_F$  — константа равновесия реакции образования нейтральных пар BI ( $B^- + I^+ \leftrightarrow BI^0$ ),  $k_F = k_{F0} \exp(E_b/kT)$ ,  $E_b$  — энергия связи. В этом случае диффузия бора может быть описана обычным уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( hD \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (5)$$

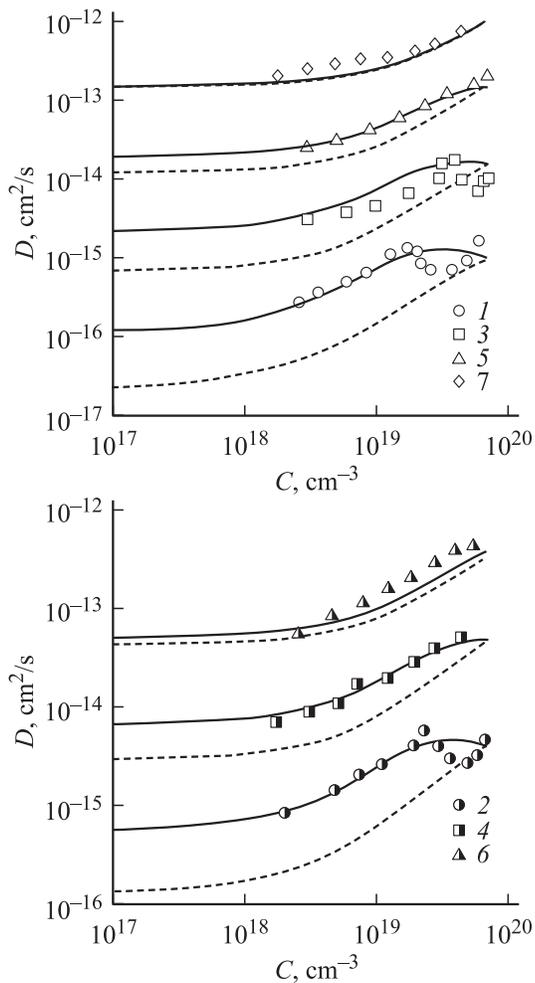
где  $h$  — фактор ускорения диффузии внутренним электрическим полем, с коэффициентом диффузии, определяемым выражениями (2)–(4) и зависящим не только от локальной, но и от поверхностной концентрации примеси и носителей заряда.

**Параметры.** Из данных по изоконцентрационной диффузии бора [1–3], используемых в программе SUPREM-3 [4], найдено  $D_i^0 = 0.037 \exp(-3.4/kT)$ ,  $D_i^+ = 0.23 \exp(-3.4/kT)$ . Даже при низких концентрациях бора ( $C_B < n_i$ ) в выражении (1) преобладает второй член, обусловленный диффузией посредством положительно заряженных СТД. В работе [15] был уточнен собственный коэффициент диффузии бора при низких концентрациях:  $D_i = 7.87 \exp(-3.75/kT)$ . Относительная доля междузельевой составляющей в диффузии бора при низких концентрациях ( $f_I^+$ ) оценивается как находящаяся в интервале от 0.5 до 0.98 [16–18]. Отдавая предпочтение результатам более поздних работ [17,18], полагаем  $f_I^+ = 0.9$  и соответственно  $f_V^+ = 0.1$ . Энергия уровня положительно заряженных СМА в запрещенной зоне кремния оценивается как  $E_I^+ - E_v = 0.4$  эВ относительно потолка валентной зоны  $E_v$  [19] или как  $E_c - E_I^+ = 0.86$  эВ относительно дна зоны проводимости  $E_c$  [20]. Отдавая предпочтение результатам более поздней работы [20], полагаем  $E_I^+ = E_v + 0.24$  эВ. Таким образом, из всех используемых параметров неопределенным остается только параметр  $k_F$ , который подбирался по наилучшему соответствию расчета экспериментальным данным работы [5]. Кластерообразование бора не учитываем, поскольку диффузия бора в эксперименте [5] проводилась в изотермических условиях с поверхностной концентрацией  $C_s \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , не превышающей предельную растворимость.

Уравнение диффузии (5) с коэффициентом диффузии, определяемым выражениями (2), (3) с учетом (1) и (4), решалось численно методом конечных разностей с использованием неявной схемы — методом прогонки [21]. Граничным условием являлось условие постоянства концентрации бора на поверхности  $C_s = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , соответствующее условиям эксперимента [5]. Результаты расчета концентрационных распределений бора по



**Рис. 1.** Концентрационные распределения бора по глубине. Температура, °C: 1 — 850, 2 — 1000; время диффузии, ч: 1 — 48, 2 — 4. 1,2 — эксперимент [5], сплошные линии — расчет по модели, штриховые — расчет по программе SUPREM-3.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента диффузии бора от концентрации при температуре, °С: 1 — 800, 2 — 850, 3 — 900, 4 — 950, 5 — 1000, 6 — 1050, 7 — 1100. Точки — эксперимент [5], сплошные линии — расчет по модели, штриховые — зависимость (1) ( $a_V = a_I = 1$ ).

настоящей модели представлены на рис. 1 сплошными линиями при значениях параметра  $k_F = 5.5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  при  $850^\circ\text{C}$  и  $k_F = 4.4 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  при  $1000^\circ\text{C}$ . Штриховой линией показан расчет по программе SUPREM-3 с использованием концентрационной зависимости коэффициента диффузии в виде (1). Как видно из рисунка, расчет по модели удовлетворительно описывает экспериментальные профили при температурах 850 и  $1000^\circ\text{C}$ , в отличие от расчета по программе SUPREM-3, дающего заниженную глубину диффузии, в особенности при более низкой температуре.

На рис. 2 проведено сравнение концентрационных зависимостей коэффициента диффузии, найденных из экспериментальных профилей концентрации, полученных в работе [5], с рассчитанными по модели при зависимости  $k_F$  от температуры в виде  $k_F = 9.4 \cdot 10^{-22} \exp(0.17/kT)$ . Для сравнения на рисунке приведен также расчет  $D(C)$  при  $a_V = a_I = 1$ , соответствующий зависимости (1). Как видно из рисунка, расчет по модели удовлетвори-

тельно описывает экспериментальные зависимости во всем диапазоне температур ( $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ), тогда как зависимость (1) — только при высоких температурах диффузии ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ).

Из сравнения температурных зависимостей констант образования нейтральных примесно-межузельных пар  $k_F$  для бора с определенными ранее температурными зависимостями  $k_F$  для других легирующих примесей, фосфора [14] и мышьяка [22], видно, что для акцепторной примеси бора величина энергии связи примесно-межузельных пар (0.17 эВ) значительно меньше, чем для донорных примесей фосфора и мышьяка (1.65 эВ); сама величина  $k_F$  при высоких температурах ( $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) такого же порядка, как для фосфора, а при низких температурах ( $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ) такого же порядка, как для мышьяка. С учетом более низкой растворимости бора в кремнии по сравнению с фосфором и мышьяком этот результат позволяет объяснить наличие у диффузии бора тех же особенностей диффузии, что и у диффузии фосфора при высоких температурах, и отсутствие диффузии бора из сильно легированных поверхностных слоев кремния при низких температурах.

Таким образом, на основе дуального парного механизма проведено моделирование диффузии бора при высокой поверхностной концентрации в кремнии. Показано, что модель позволяет описать как концентрационные профили, так и концентрационную зависимость коэффициента диффузии бора, в том числе при невысоких температурах (ниже  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), при которых расчет по программе SUPREM-3 дает заниженную глубину диффузии.

## Список литературы

- [1] R.B. Fair, P.N. Pappas. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1241 (1975).
- [2] R.B. Fair. In: *Impurity doping processes in silicon*, ed. by F.F.Y. Wang (North-Holland, N.Y., 1981) p. 315.
- [3] A.F.W. Willoughby, A.G.R. Evans, P. Champ, K.J. Yallup, D.J. Godfrey, M.G. Dowsett. *J. Appl. Phys.*, **63**, 116 (1988).
- [4] C.P. Ho, J.D. Plummer, S.E. Hansen, R.W. Dutton. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-30**, 1438 (1983).
- [5] S. Matsumoto, Y. Ishikawa, Y. Shirai, T. Niimi. *J. Appl. Phys.*, **19**, 217 (1980).
- [6] В.А. Пантелеев, В.И. Окулич, А.С. Васин, В.А. Гусаров. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **21**, 1253 (1985).
- [7] B. Garben, W.A. Orr Arienzo, R.F. Lever. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2152 (1986).
- [8] J.R. Anderson, J.F. Gibbons. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 184 (1976).
- [9] W.A. Orr Arienzo, R. Glang, R.F. Lever, R.K. Lewis. *J. Appl. Phys.*, **63**, 116 (1988).
- [10] J. Mulvaney, W.B. Richardson. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1439 (1987).
- [11] D. Mathiot, S. Martin. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3071 (1991).
- [12] B. Baccus, T. Wada, N. Shiguo, M. Horishima, H. Nakajima, K. Inou, T. Iinuma, H. Iwai. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-39**, 648 (1992).
- [13] K. Ghaderi, G. Hobler. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1654 (1995).
- [14] О.В. Александров. *ФТП*, **35**, 1289 (1995).

- [15] Y.M. Haddara, B.T. Folmer, M.E. Law, T. Buyuklimanli. Appl. Phys. Lett., **77**, 1976 (2000).
- [16] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. Rev. Mod. Phys., **61**, 289 (1989).
- [17] P.A. Packan, J.D. Plummer. J. Appl. Phys., **68**, 4327 (1990).
- [18] A. Ural, P.B. Griffin, J.D. Plummer. J. Appl. Phys., **85**, 6440 (1999).
- [19] W. Frank. Inst. Phys. Conf. Ser., **23**, 23 (1975).
- [20] В.В. Лукьяница. ФТП, **37**, 422 (2003).
- [21] А.А. Самарский. *Теория разностных схем* (М., Наука, 1977).
- [22] О.В. Александров. ФТП, **36**, 392 (2002).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **The modelling of a concentration-dependent diffusion of a boron in silicon**

*O.V. Aleksandrov*

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

**Abstract** A boron diffusion in silicon at high surface concentration is modelled on the base of a dual pair mechanism. The comparison of calculations with experimental data and with calculations of a model SUPREM-3 is carried out. It is shown, that the model allows to describe concentration profiles and concentration dependance of boron diffusivity in a broad temperature interval of 800–1100°C.