

Особенности сегрегационного перераспределения фосфора при термическом окислении сильно легированных слоев кремния

© О.В. Александров[¶], Н.Н. Афонин^{*¶¶}

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

* Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

(Получена 25 мая 2004 г. Принята к печати 10 ноября 2004 г.)

Разработана модель диффузионно-сегрегационного перераспределения фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при термическом окислении сильно легированных слоев кремния, учитывающая образование приповерхностного пика концентрации примеси на межфазной границе. Образование приповерхностного пика концентрации связывается с изменением свободной энергии атомов примеси вблизи поверхности кремния и моделируется с помощью диффузионно-сегрегационного уравнения. Показана адекватность модели для описания перераспределения фосфора при окислении однородно легированных слоев кремния. В случае окисления имплантированных слоев кремния установлено, что коэффициент сегрегации фосфора на межфазной границе SiO_2/Si не является постоянным, а зависит от времени таким же образом, как и переходная ускоренная диффузия в кремнии. Явление объясняется реакционным характером сегрегации примесей в процессе термического окисления кремния, при котором избыточные собственные точечные дефекты в имплантированном слое кремния оказывают влияние на процесс окисления и захвата атомов примеси растущим диоксидом кремния.

1. Введение

Диффузионное и ионное легирование кремния примесью фосфора широко применяется в технологии полупроводниковых приборов и ИМС, поэтому адекватное описание его перераспределения в процессе термического окисления кремния представляет собою актуальную задачу. В условиях высокой концентрации примеси в поведении фосфора в кремнии проявляется ряд эффектов, которые необходимо учитывать при моделировании.

При концентрации основных носителей заряда выше собственной концентрации носителей при температуре отжига диффузия фосфора в кремнии ускорена, что проявляется в концентрационной зависимости коэффициента диффузии и образовании „плато“ и „хвоста“ на концентрационном распределении фосфора [1,2]. При высоких концентрациях примеси фосфора проявляется эффект политропии, который приводит к неполной электрической активации части примеси в сильно легированных слоях кремния [1,3]. При термическом окислении кремния в так называемом „пассивном“ режиме (при относительно высоких парциальных давлениях окислителя) необходимо учитывать генерацию собственных межзельных атомов кремния (СМА) на межфазной границе (МФГ) SiO_2/Si , которая приводит к диффузии фосфора, ускоренной окислением [4]. Для ионно-имплантированных слоев кремния характерно явление так называемой переходной ускоренной диффузии (ПУД) примеси в кремнии, обусловленное повышенной концентрацией собственных точечных дефектов (СТД), образующихся при отжиге введенных ионной имплантацией радиационных нарушений [5].

Термическое окисление кремния сопровождается явлением сегрегации примеси на движущейся МФГ SiO_2/Si . При легировании кремния донорами (P, As, Sb) оно приводит к обогащению примесью приповерхностной области кремния вследствие оттеснения атомов примеси растущим диоксидом. Наряду с обычным сегрегационным накоплением при термическом окислении сильно легированных слоев кремния наблюдается образование приповерхностного пика концентрации (ППК) примеси, имеющего значительно меньшую область локализации (1–10 нм). Такой ППК не может быть описан в рамках обычной диффузионно-сегрегационной модели, основанной на использовании уравнения Фика [6]. Методами электронной оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) установлены основные закономерности проявления ППК фосфора в зависимости от уровня легирования, температуры и среды отжига [7–10].

В работе [11] нами была предложена модель образования ППК в однородно легированном фосфором кремнии при отжиге в нейтральной среде. В существующих моделях сегрегационного перераспределения фосфора при отжиге в окислительной среде образование ППК примеси не учитывалось. Так, в модели неравновесной сегрегации [12] при определении коэффициента сегрегации m_s в качестве концентрации примеси на МФГ SiO_2/Si со стороны Si использовалась концентрация примеси у подножия ППК, кроме того не учитывалась диффузия примеси в кремнии. В работах [13,14] было предложено рассматривать ППК как результат захвата примеси из кремния и диоксида кремния в тонкий промежуточный слой между ними („третью фазу“). При этом коэффициент сегрегации определялся как отношение концентраций в кремнии и диоксиде по разные стороны от промежуточного слоя, т. е. без учета ППК.

[¶] E-mail: Aleksandrov@svs.ru

^{¶¶} E-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Цель настоящей работы заключается в разработке модели диффузионно-сегрегационного перераспределения фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при термическом окислении сильно легированных слоев кремния с учетом образования ППК примеси на МФГ.

2. Модель диффузионно-сегрегационного перераспределения фосфора

При математическом анализе перераспределения фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, кроме движения границ раздела, необходимо учитывать ряд явлений, характерных для высоких концентраций фосфора в кремнии, и прежде всего явление образования ППК на МФГ SiO_2/Si . Причиной образования ППК считаем изменение свободной энергии примесных атомов в приповерхностной области кремния по сравнению с объемом. Распределение концентрации примеси вблизи поверхности, соответствующее термическому равновесию, имеет в этом случае вид

$$C^*(x) = C_0 \exp(-f(x)dE_b/kT), \quad (1)$$

где C_0 — концентрация примеси в объеме кремния, dE_b — уменьшение свободной энергии атомов примеси на поверхности кремния по сравнению с объемом, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Вид функции распределения свободной энергии $f(x)$ вблизи поверхности полагаем аналогичным использованному нами ранее в [11]:

$$f(x) = 1/(1 + x/x_m), \quad (2)$$

где x — координата, отсчитываемая от МФГ $\text{SiO}_2\text{-Si}$ в глубину кремния, x_m — характеристическая длина распределения поверхностной свободной энергии.

При высокой концентрации примеси коэффициент диффузии становится функцией концентрации. Величина коэффициента диффузии фосфора в кремнии в равновесных условиях по СТД рассчитывается с использованием концентрационной зависимости вида [15]:

$$D^* = D^0 + D^- + D^{2-} = D_i^0 + D_i^-(n/n_i) + D_i^{2-}(n/n_i)^2, \quad (3)$$

где D^0 , D^- и D^{2-} — парциальные коэффициенты диффузии посредством СТД, находящихся соответственно в нейтральном, отрицательном и дважды отрицательно заряженном состояниях, n — концентрация электронов, индекс i соответствует собственному полупроводнику. При неоднородном легировании коэффициент диффузии (3) домножается на коэффициент ускорения диффузии внутренним электрическим полем, $h_e = 2n/(2n - C_a)$, где C_a — концентрация электрически активной примеси.

Другой особенностью поведения фосфора при высоких концентрациях в кремнии является эффект политропии, который приводит к неполной электрической

активации примеси. Эффект объясняется образованием узельными атомами фосфора и кремния кластеров типа Si_lP_m , в которых число атомов фосфора m возрастает с увеличением концентрации примеси в слое [3]. Переход части примесных атомов в состав кластеров делает их не только электрически неактивными, но и неспособными к миграции. Процесс перераспределения примеси между электрически активной и неактивной формами достаточно быстрый, поэтому кластерообразование учитывается путем использования множителя $\partial C/\partial C_a$ к коэффициенту диффузии (3) при использовании зависимости $C(C_a)$ из [3].

При термическом окислении необходимо учитывать возмущение в ансамбле СТД, вызванное генерацией СМА. Поскольку фосфор в решетке кремния диффундирует по дуальному вакансионно-межузельному (непрямому) механизму с образованием PV и PI пар, его коэффициент диффузии определяется соотношением [16]

$$D = D_{PV}^* a_V + D_{PI}^* a_I, \quad (4)$$

где D_{PV}^* и D_{PI}^* — коэффициенты диффузии фосфора посредством PV и PI пар ($D^* = D_{PV}^* + D_{PI}^*$), a_V и a_I — коэффициенты пересыщения (или недосыщения) по вакансиям и СМА соответственно, $a_V = C_V/C_{V_{eq}}$, $a_I = C_I/C_{I_{eq}}$, $C_{V_{eq}}$, $C_{I_{eq}}$, C_V , C_I — концентрации равновесных и неравновесных вакансий и СМА соответственно. При условии локального равновесия в соответствии с законом действующих масс $a_V = 1/a_I$. Вклад в диффузию различных зарядовых состояний СТД учитывается с помощью относительных долей вакансионной и межузельной составляющих диффузии, которые в случае фосфора в кремнии составляют [2]: $f_I^0 = 0.95$, $f_V^- = f_V^{2-} = 1$ ($f_V^- + f_V^{2-} = 1$, где z — заряд СТД). Величина коэффициента пересыщения по СМА a_I в (4) зависит от скорости окисления в соответствии с эмпирической зависимостью [17]

$$a_I = 1 + aU_{ox}^b, \quad (5)$$

где U_{ox} — скорость термического окисления, a и b — параметры, $a = 1 \cdot 10^5$ (с/см) $^{0.5}$ и $b = 0.5$.

Диффузия легирующих примесей из имплантированного слоя кремния ускорена вследствие избыточных СТД, образующихся при отжиге введенных имплантацией радиационных нарушений. Эффект ПУД учитывается введением в коэффициент диффузии (4) множителя $A(t)$ — коэффициента ускорения диффузии ($A(t) = a_V = a_I$) — вида [18]

$$A(t) = [1 + (A_0 - 1) \exp(-t/\tau)], \quad (6)$$

где t — время отжига, A_0 — ускорение диффузии в начальный момент времени ($t = 0$), τ — характеристическая постоянная времени ПУД, зависящая от температуры, $\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/kT)$.

Концентрационные распределения фосфора анализировались в рамках модели диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$

с движущимися границами раздела газ/SiO₂ — x₁(t) и SiO₂/Si — x₂(t). В пренебрежении диффузионным переносом в SiO₂ оно описывается краевой задачей для уравнений:

$$\partial C_{ox} / \partial t = \partial / \partial x ((1 - \alpha) U_{ox} C_{ox}), \quad x_1 < x < x_2, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{C}{C^*} \frac{\partial C^*}{\partial x} \right) \frac{\partial C}{\partial C_a} \right], \quad x_2 < x < l, \quad (8)$$

где x — координата, отсчитываемая от положения границы раздела SiO₂-Si в начальный момент времени x₂(0) в глубину кремния, l — глубина области решения в кремнии, выбираемая из условия неизменности на ней концентрации примеси в течение всего отжига, α — отношение толщины окисленного кремния к толщине образовавшегося диоксида W_{ox} (α = 0.44), U_{ox} = dW_{ox}/dt — скорость окисления кремния. Дополнительный сегрегационный член в уравнение диффузии был введен авторами работы [19] для учета градиента химического потенциала диффундирующих частиц. В нашем случае второй член в уравнении (8) описывает накопление фосфора в приповерхностной области кремния. В уравнении (8) учитывается влияние на диффузию следующих эффектов: высокого уровня легирования — посредством соотношения (3), процесса кластеризации — с помощью множителя ∂C/∂C_a, скорости термического окисления — посредством соотношений (4) и (5), а также эффекта ПУД — с помощью множителя (6).

Система уравнений (7)–(8) дополнялась условием сопряжения на границе SiO₂-Si, отражающим закон сохранения общего количества примеси, проходящей через нее за счет ее движения и за счет градиента концентрации. В предположении равновесного характера процесса сегрегации (по фактору кинетического захвата) оно имеет вид

$$U_{ox} (1/m_s - \alpha) C = D \partial C / \partial C_a \times [\partial C_a / \partial x - C_a \partial (f(x) dE_b / kT) / \partial x], \quad (9)$$

где m_s — коэффициент сегрегации, определяемый как отношение текущих концентраций примеси в Si и SiO₂ на границе раздела фаз, m_s = C_s/C_{ox}. Кинетика окисления описывалась линейно-параболической зависимостью

$$t = W_{ox}^2 / k_p + W_{ox} / k_l, \quad (10)$$

где k_p и k_l — параболическая и линейная константы скорости окисления кремния (брались из [20]). В качестве исходного профиля фосфора после имплантации использовалось распределение Пирсона-4 при значениях его моментов, приведенных в [21].

Решение задачи для уравнений (7,8) с граничным условием (9) осуществлялось численно путем редукции ее с заменой переменных к задаче с неподвижными границами, которая решалась методом факторизации с использованием однородных неявных разностных схем [22].

3. Результаты моделирования

В рамках описанной модели анализировались экспериментальные концентрационные распределения фосфора в системе SiO₂-Si при различных условиях термического окисления однородно и неоднородно сильно легированных слоев кремния. Величина коэффициента сегрегации фосфора m_s определялась по наилучшему соответствию решения задачи (7)–(9) экспериментальным профилям фосфора в SiO₂ и Si.

Образование ППК фосфора в рамках модели происходит за счет диффузии примеси из объема к поверхности под действием градиента свободной энергии в приповерхностной области. При этом высота и ширина ППК определяется как параметрами распределения поверхностной свободной энергии, так и коэффициентом диффузии фосфора, зависящим при сильном легировании от концентрации примеси. Влияние уровня легирования на профили фосфора вблизи поверхности кремния показано на рис. 1 (кривые 3, 4) в сравнении с экспериментальными профилями (кривые 1, 2), полученными в работе [9] методом оже-электронной спектроскопии при распылении анализируемой поверхности ионами Ne⁺ с энергией 1 кэВ. Как видно из рисунка, расчет по модели с параметрами, указанными в подписи к рисунку,

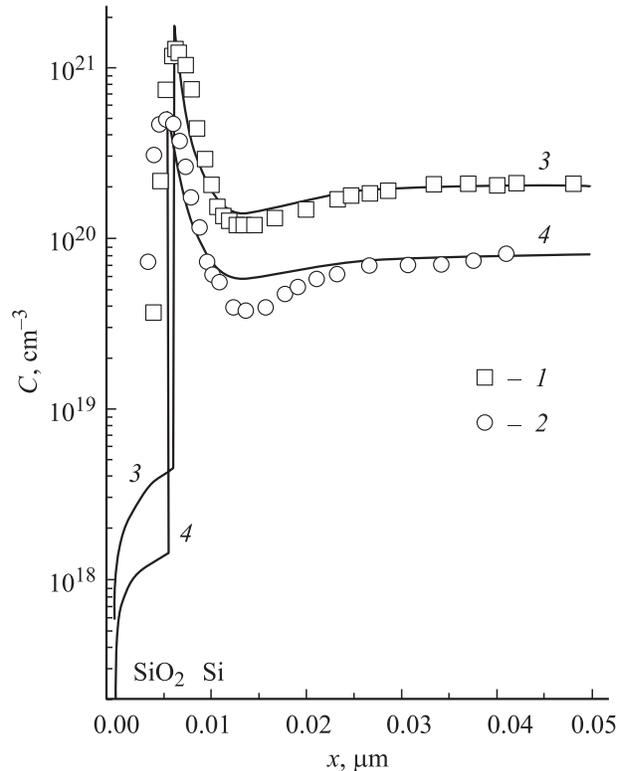


Рис. 1. Концентрационные распределения P в приповерхностной области однородно легированного Si(100) после термического окисления (T = 900°C, t = 10 мин, сухой O₂). Уровень легирования, C_b, см⁻³: 1, 3 — 8 · 10¹⁹, 2, 4 — 2 · 10²⁰. 1, 2 — эксперимент [9], 3, 4 — расчет при dE_b = 0.215 эВ, x_m = 3 нм, m_s = 380, a_l — по (5).

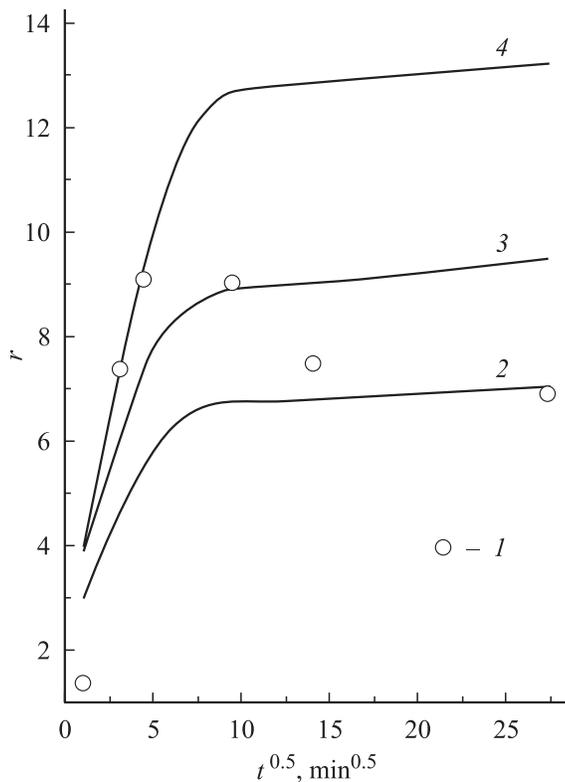


Рис. 2. Кинетика изменения относительной высоты ППК P при термическом окислении ($T = 900^\circ\text{C}$, сухой O_2) однородно легированного $\text{Si}(100)$ ($C_b = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). 1 — из эксперимента [9], 2–4 — расчет при $x_m = 3 \text{ нм}$, $m_s = 380$, a_1 — по (5), dE_b , эВ: 2 — 0.14, 3 — 0.18, 4 — 0.22.

позволяет удовлетворительно описать профили фосфора вблизи окисленной поверхности кремния при разных исходных уровнях легирования кремния, $C_b = 2 \cdot 10^{20}$ (кривые 1, 3) и $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (кривые 2, 4), включая такие особенности, как ППК и область обеднения у его основания. Образование области обеднения обусловлено оттоком примеси в область ППК.

Скорость роста относительной высоты ППК ($r = C_s/C_b$) в рамках модели также определяется параметрами распределения свободной энергии и коэффициентом диффузии фосфора вблизи поверхности кремния. Кинетика изменения относительной высоты ППК в сравнении с данными, определенными из экспериментальных результатов работы [9], показана на рис. 2 при различных значениях dE_b . Как видно из рисунка, высота ППК достигает максимального значения при 900°C за время $t \approx 100$ мин, после чего в расчете (при $dE_b = \text{const}$) не меняется, тогда как в эксперименте падает при сохранении интегральной концентрации в ППК. Падение оже-сигнала, связанного с ППК фосфора на МФГ, и его уширение при увеличении времени окисления и соответственно толщины окисла является, по-видимому, инструментальным эффектом, связанным, как это показано, например, в [23], с усилением микрорельефа при ионном травлении поверхности образца в процессе анализа.

Распределение фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ после термического окисления однородно легированного слоя кремния ($C_b = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) показано на рис. 3 в сравнении с экспериментальными профилями из работы [9], полученными методами Оже (кривая 1) и ВИМС с использованием ионов Cs^+ (кривая 2). Как видно из рисунка (кривые 3, 4), учет образования ППК позволяет удовлетворительно описать экспериментальный профиль фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при примерно тех же значениях параметров, что и на рис. 1, 2.

Влияние учета образования ППК на сегрегацию фосфора в случае термического окисления неоднородно легированного имплантированного слоя показано на рис. 4 в сравнении с экспериментальным ВИМС распределением из работы [13]. Легирование осуществлялось путем имплантации ионов P^+ через слой диоксида толщиной 25 нм с последующим отжигом при температуре 900°C в течение 450 мин в среде сухого O_2 с добавкой 1% HCl . Как видно из рисунка, расчет с учетом образования ППК и его влияния на сегрегацию ($m_s = C_s/C_{ox}$) позволяет более точно описать перераспределение фосфора в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, чем без учета ППК (ср. кривые 3 и 2). В область ППК в процессе отжига из прилегающего к поверхности объема кремния переходит значительное количество примеси, поэтому пренебрежение образова-

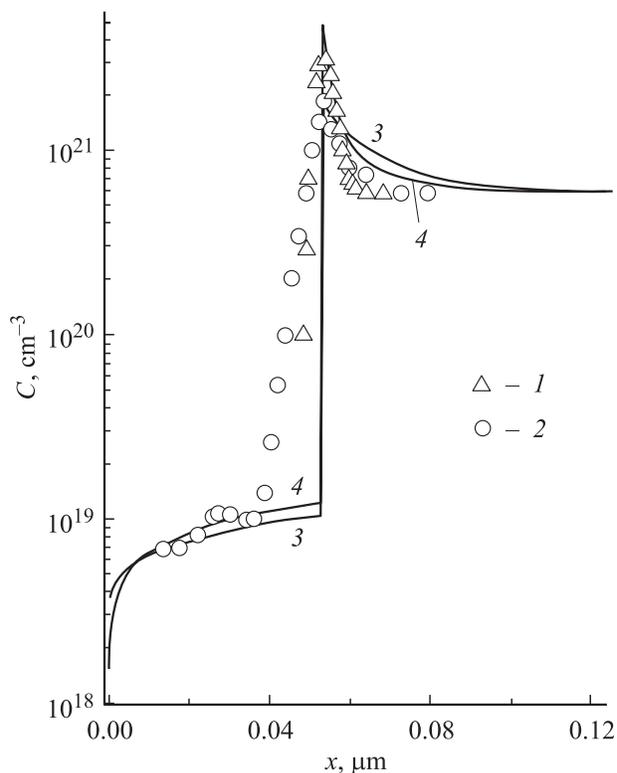


Рис. 3. Концентрационные распределения P в системе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ после термического окисления ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 90$ мин, сухой O_2) однородно легированного $\text{Si}(100)$ ($C_b = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). 1, 2 — эксперимент [9] (1 — Оже, 2 — ВИМС), 3 — расчет без учета образования ППК ($m_s = 160$), 4 — расчет с образованием ППК ($dE_b = 0.12$ эВ, $x_m = 3 \text{ нм}$, $m_s = 380$); a_1 — по (5).

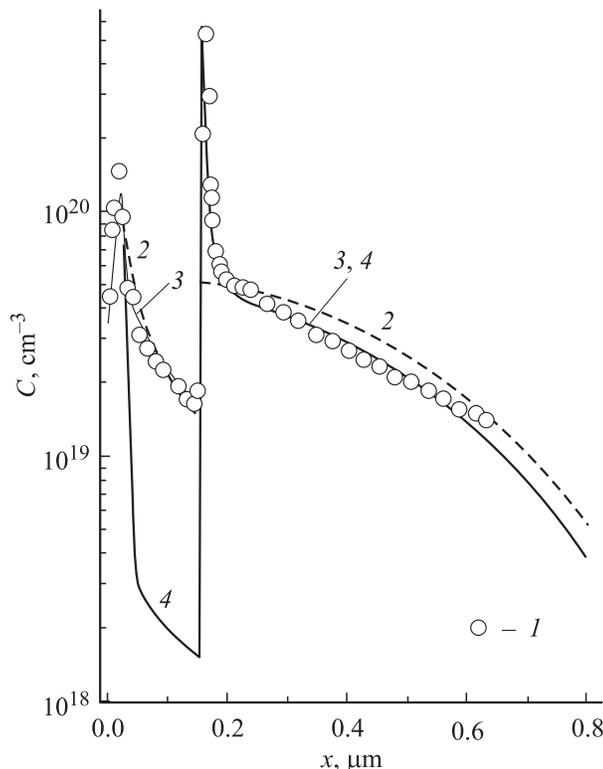


Рис. 4. Концентрационные распределения Р в системе SiO₂-Si после термического окисления ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 450$ мин, сухой O₂ (1%НCl)) имплантированного слоя Si(100) ($E = 80$ кэВ, $Q = 2.5 \cdot 10^{15}$ см⁻²). 1 — эксперимент [13], 2 — расчет без учета образования ППК ($m_s = 3.6$), 3, 4 — расчет с образованием ППК ($dE_b = 0.25$ эВ, $x_m = 14$ нм, $m_s = 36$); 2, 3 — при $m_s = C_s/C_{ox}$, 4 — при $m_s = C_{sb}/C_{ox}$; a_1 — по (5).

нием ППК при описании диффузионно-сегрегационного перераспределения фосфора приводит к завышению концентрации примеси в кремнии.

В отличие от настоящей модели, использующей идеально резкое приближение МФГ, в модели [13] полагается, что ППК образуется за счет захвата атомов фосфора из кремния и его диоксида в некий промежуточный (переходный) слой и не оказывает влияния на величину коэффициента сегрегации, который определяется традиционным образом, как отношение $m_s = C_{sb}/C_{ox}$, где C_{sb} — концентрация фосфора в объеме кремния за областью ППК. Эти два подхода промоделированы на рис. 4 (кривые 3 и 4). Как видно из рисунка, настоящая модель описывает профиль фосфора в системе SiO₂-Si значительно лучше, чем при традиционном определении коэффициента сегрегации, который дает заниженную концентрацию примеси в диоксиде кремния.

При небольших временах окисления имплантированных слоев кремния необходимо учитывать эффект ПУД в имплантированном слое. На рис. 5 представлены полученные нами методом ВИМС профили фосфора в системе SiO₂-Si после имплантации ионов P⁺ ($E = 100$ кэВ, $Q = 7.5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) и окисления при температуре 950°C

в течение 20 мин в среде влажного O₂ (кривая 1) в сравнении с результатами моделирования с учетом и без учета эффекта ПУД (кривые 2, 3) с помощью соотношения (6). Степень влияния окисления на диффузию фосфора в Si, оцениваемая усредненным коэффициентом пересыщения по СМА $\langle a_1 \rangle = \langle I \rangle / I_{eq}$, использовалась по данным работы [24]. Из анализа концентрационных распределений определены параметры распределения поверхностной свободной энергии атомов фосфора: $dE_b = 0.12$ эВ и $x_m = 10$ нм, а также параметры ПУД: $A_0 = 31$, $\tau = 522$ с. Как видно из рисунка, в этом случае профиль не может быть удовлетворительно описан с использованием постоянного коэффициента сегрегации ($m_s = 50.5$ для кривой 3). Как показал анализ, достичь соответствия расчетных концентрационных распределений в системе SiO₂-Si экспериментальным распределениям удастся при использовании зависимости коэффициента сегрегации от времени в виде (см. кривую 4)

$$m_s(t) = m_{s0} / [1 + (B_0 - 1) \exp(-t/\tau)], \quad (11)$$

где m_{s0} — коэффициент сегрегации по окончании ПУД, $B_0 = 2.4$, а характеристическая постоянная времени сегрегации τ совпадает с таковой для ПУД в выражении (6).

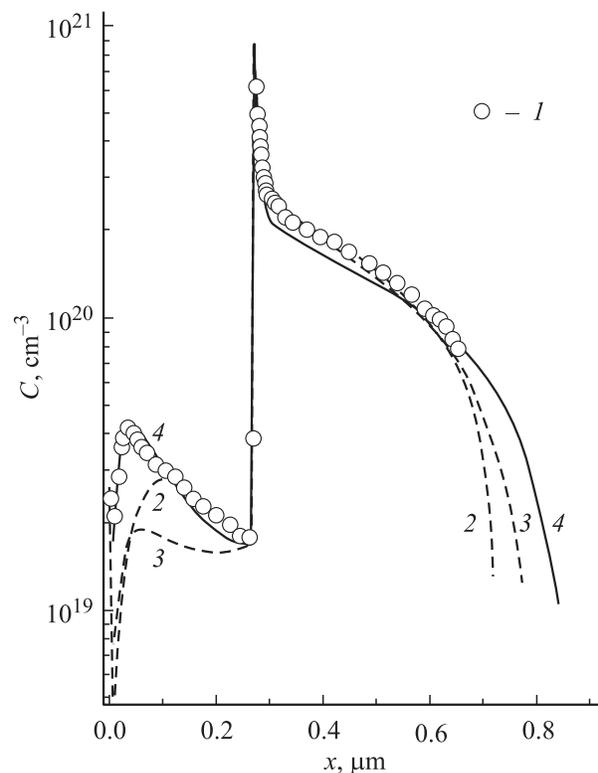


Рис. 5. Концентрационные распределения Р в системе SiO₂-Si после термического окисления ($T = 950^\circ\text{C}$, $t = 20$ мин, влажный O₂) имплантированного слоя Si(111) ($E = 100$ кэВ, $Q = 7.5 \cdot 10^{15}$ см⁻²). 1 — эксперимент (ВИМС), 2 — расчет без учета ПУД ($m_{s0} = 50.5$), 3 — расчет с учетом ПУД ($m_{s0} = 50.5$), 4 — расчет с учетом ПУД и зависимостью $m_s(t)$ по (10) ($dE_b = 0.12$ эВ, $x_m = 10$ нм, $m_{s0} = 50.5$); a_1 — по данным [24].

Отметим, что зависимость коэффициента сегрегации от времени вида (11) позволяет описать экспериментальные профили фосфора как в Si, так и в SiO₂ при термическом окислении ионно-имплантированных слоев кремния во влажном кислороде и при более высоких температурах — в диапазоне 950–1150°C. При этом температурная зависимость характеристической постоянной времени ПУД и сегрегации имеет вид: $\tau = 1.4 \cdot 10^{-7} \exp(2.33 \text{ эВ}/kT)$, с.

4. Обсуждение результатов

Перераспределение фосфора в процессе термического окисления однородно легированных слоев (рис. 1–3), а также неоднородно легированных имплантированных слоев кремния при достаточно больших временах отжига ($t \gg \tau$) (рис. 4) удовлетворительно описывается предлагаемой моделью с учетом образования ППК и $m_s = \text{const}$. И наоборот, неучет образования ППК не позволяет адекватно описать концентрационные распределения в системе SiO₂–Si (ср. кривые 3, 4 и кривые 2, 3 на рис. 4) при термическом окислении сильно легированных слоев кремния. В работах [12–14] при моделировании перераспределения фосфора при термическом окислении коэффициент сегрегации определялся традиционным образом, как $m_s = C_{sb}/C_{ox}$, т. е. без учета ППК. Такой подход приводит к занижению сегрегационного потока в диоксид вследствие неучитываемого оттока примеси из приповерхностного слоя кремния к поверхности в формирующийся ППК. Тогда при определении коэффициента сегрегации как $m_s = C_s/C_{ox}$, т. е. с учетом образования ППК, наоборот, имеем увеличение сегрегационного потока в диоксид вследствие роста ППК в кремнии на границе с SiO₂. Анализ концентрационных распределений фосфора в системе SiO₂–Si (см. рис. 4, кривые 1, 3 и 4), показывает, что именно второй вариант приводит к хорошему совпадению экспериментальных и расчетных профилей не только в Si, но и в SiO₂. Этот результат свидетельствует о том, что ППК фосфора действительно находится в приповерхностном слое кремния, как это полагалось в работах [8–10,12], а не в переходном слое или в прилегающем к МФГ слое диоксида, как это считалось в работах [13,14] и [7,25,26] соответственно. Именно расположение ППК в приповерхностном слое кремния оказывает влияние на химический потенциал атомов фосфора и позволяет определить коэффициент сегрегации примеси как $m_s = C_s/C_{ox}$, а не как C_{sb}/C_{ox} .

При термическом окислении ионно-имплантированных слоев с длительностью, не превышающей характеристической постоянной времени ПУД ($t \leq \tau$), необходимо учитывать временную зависимость не только коэффициента ускорения ПУД — $A(t)$ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5), но и коэффициента сегрегации $m_s(t)$ (ср. кривые 3 и 4 на рис. 5). Временная зависимость $m_s(t)$ вида (11) обратно пропорциональна ускорению

диффузии при ПУД вида (6) и имеет ту же самую характеристическую постоянную времени τ . Этот результат свидетельствует о влиянии избыточных СТД, образующихся в имплантированном слое при отжиге радиационных нарушений, не только на ПУД в кремнии, но и на процесс сегрегационного переноса примеси через МФГ SiO₂–Si.

В соответствии с современными представлениями термическое окисление имеет место в реакционной зоне на движущейся МФГ SiO₂–Si [27]. Естественно предположить, что вместе с атомами кремния в реакционной зоне происходит окисление и переходящих в него из фазы кремния атомов легирующей примеси. Основной составляющей движущей силы такого перехода является химическая реакция окисления легирующей примеси, т. е. процесс переноса примесных частиц через МФГ SiO₂/Si имеет реакционный характер. Рассматривая картину такой реакционной сегрегации, поток примеси через МФГ можно представить как поток обмена примесными атомами между фазой кремния и реакционной зоной. Как и атомы кремния, примесные атомы будут окисляться в реакционной зоне с образованием структурного фрагмента собственного оксида, который будет встраиваться в структуру диоксида кремния. Любой процесс, способствующий окислению примесных атомов, будет приводить к усилению сегрегационного переноса примесных атомов через МФГ из кремния в диоксид, что проявится в уменьшении коэффициента сегрегации m_s .

Таким процессом в имплантированных слоях кремния является генерация СТД при отжиге введенных имплантацией радиационных нарушений. Поскольку явление ПУД в имплантированных слоях кремния наблюдается как для примесей, диффундирующих преимущественно по непрямому межузельному механизму (B, P), так и для примесей, диффундирующих по вакансионному механизму (Sb) [18], можно сделать вывод, что имеет место пересыщение как по СМА, так и по вакансиям. Последние являются носителями свободного объема V_F , необходимого для твердотельных реакций окисления как атомов кремния, так и атомов примеси, поскольку молекулярные объемы продуктов реакции — диоксида кремния ($\Omega(\text{SiO}_2) \cong 0.044 \text{ нм}^3$) и оксида примеси ($\Omega(\text{P}_2\text{O}_5) \cong 0.099 \text{ нм}^3$) больше атомного объема исходного реагента — кремния ($\Omega(\text{Si}) \cong 0.02 \text{ нм}^3$). Причем в большей степени для окисления атомов примеси, поскольку $\Omega(\text{P}_2\text{O}_5) > \Omega(\text{SiO}_2)$. Поэтому естественно предположить пропорциональность коэффициента распределения между окисленной и неокисленной компонентами примеси в реакционной зоне, $K = C_{oxn}/C_{oxa}$, относительной концентрации вакансий на МФГ со стороны SiO₂, $a_{V_{ox}}$:

$$K = K_0 \cdot a_{V_{ox}}, \quad (12)$$

где K_0 — коэффициент распределения в состоянии равновесия по СТД (при $a_{V_{ox}} = 1$). Определяемый экспериментально коэффициент сегрегации как разрыв кон-

центрационного распределения на МФГ представляет собой отношение полных концентраций примеси по разные стороны от МФГ: $m_s = C_s/C_{ox}$. С учетом выражения (12) для коэффициента распределения K он может быть записан в виде

$$m_s = \frac{C_s}{C_{ox}} = \frac{C_s}{C_{oxa} + C_{oxn}} = \frac{C_s}{C_{oxa}(1 + K)}, \quad (13)$$

откуда при $K \gg 1$ получаем зависимость вида

$$m_s \cong m_s^*/a_{V_{ox}}, \quad (14)$$

где m_s^* имеет смысл равновесного коэффициента сегрегации (по фактору СТД) при невозмущенном состоянии ансамбля СТД (при $a_{V_{ox}} \approx 1$), а m_s — неравновесного коэффициента сегрегации (при $a_{V_{ox}} \neq 1$).

Коэффициенты диффузии вакансий и кремниевых СМА как в кремнии, так и в диоксиде кремния весьма велики, что дает основание считать характер сегрегации СТД на МФГ SiO₂/Si равновесным. Поэтому концентрации СМА и вакансий, отнесенные к соответствующим равновесным концентрациям (пересыщения по СТД), по разные стороны от МФГ равны друг другу, т. е. $a_{I_{ox}} = a_{I_s}$ и $a_{V_{ox}} = a_{V_s}$. Этим обстоятельством может быть объяснена корреляция временной зависимости ПУД в кремнии и коэффициента сегрегации фосфора на МФГ SiO₂/Si. Отличие амплитуд временных зависимостей для ПУД и сегрегации ($A_0 = 31$ в (6) и $B_0 = 2.4$ в (11)) можно объяснить взаимной рекомбинацией на МФГ избыточных вакансий и СМА, диффундирующих из области имплантационных нарушений кремния.

5. Заключение

Разработана модель диффузионно-сегрегационного перераспределения фосфора в системе SiO₂-Si при термическом окислении сильно легированных слоев кремния, которая учитывает образование ППК примеси на МФГ SiO₂/Si наряду с эффектами влияния на диффузию высокой концентрации примеси, ее кластеризации, термического окисления кремния и имплантационно-введенных дефектов. Образование ППК примеси связывается с изменением свободной энергии атомов фосфора вблизи поверхности кремния и моделируется с помощью диффузионно-сегрегационного уравнения. Путем анализа экспериментальных данных в рамках предложенной модели показано, что учет процесса образования ППК позволяет описать особенности перераспределения фосфора при термическом окислении однородно и неоднородно сильно легированных слоев кремния. В случае термического окисления ионно-имплантированных слоев кремния необходимо учитывать неравновесное состояние ансамбля СТД вследствие отжига имплантированных дефектов. Оно приводит не только к переходной ускоренной диффузии фосфора в объеме кремния, но и оказывает влияние на накопление примеси в

приповерхностной области кремния. Установлено, что в этом случае коэффициент сегрегации фосфора на МФГ SiO₂/Si не является постоянным, а имеет временную зависимость, подобную временной зависимости ПУД. Явление объясняется реакционным характером сегрегации примеси при термическом окислении кремния, при котором неравновесные СТД в имплантированном слое кремния оказывают влияние на процесс окисления и захвата атомов примеси растущим диоксидом кремния. В результате коэффициент сегрегации примеси в системе SiO₂-Si оказывается функцией относительной концентрации вакансий на МФГ.

Список литературы

- [1] R.B. Fair. In: *Impurity doping processes in silicon*, ed. by F.F.Y. Wang. (North-Holland Publishing Company, 1981).
- [2] О.В. Александров. ФТП, **35**, 1289 (2001).
- [3] О.В. Александров, Н.В. Ашкинадзе, Р.З. Тумаров. ФТТ, **26**, 632 (1984).
- [4] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **45**, 1567 (1974).
- [5] R.B. Fair, J.J. Wortman, J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2387 (1984).
- [6] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. Изв. вузов. Физика, № 12, 97 (1990).
- [7] N.J. Chou, Y.J. Van Der Meulen, R. Hammer, J. Cahill. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 200 (1974).
- [8] J.S. Johannessen, W.E. Spicer, J.F. Gibbons, J.D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, **48**, 4453 (1978).
- [9] S.A. Schwarz, R.W. Barton, C.P. Ho, C.R. Helms. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1101 (1981).
- [10] О.В. Александров, Н.Н. Афонин, А.П. Коварский. Электрон. техн. Сер. 6, Материалы, вып. 4 (241), 73 (1989).
- [11] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. ФТП, **30**, 1570 (1996).
- [12] K. Sakamoto, K. Nishi, F. Ichikawa, S. Ushio. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1553 (1987).
- [13] F. Lau, L. Mader, C. Mazure, Ch. Werner, M. Orlowski. *Appl. Phys. A*, **49**, 671 (1989).
- [14] M. Orlowski. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1762 (1989).
- [15] C.P. Ho, J.D. Plummer, S.E. Hansen, R.W. Dutton. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-30**, 1438 (1983).
- [16] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [17] N. Jeng, S.T. Dunham. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2049 (1992).
- [18] О.В. Александров, Д.С. Федоров. Изв. СПбГЭТУ, вып. 1, 16 (2002).
- [19] H.M. You, U. Gosele, T.Y. Tan. *J. Appl. Phys.*, **74**, 2461 (1993).
- [20] E.A. Taft. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3476 (1989).
- [21] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах* (М., Энергоиздат, 1985).
- [22] А.А. Самарский. *Теория разностных схем* (М., Наука, 1983) гл. 3, с. 141.
- [23] J.Y. Wang, A. Zalar, E.J. Mittemeijer. *Appl. Surf. Sci.*, **222**, 171 (2004).
- [24] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. ЖТФ, **73**, 57 (2003).

- [25] Y. Sato, K. Imai, N. Yabumoto. J. Electrochem. Soc., **144**, 2548 (1997).
- [26] P.B. Griffin, S.W. Crowder, J.M. Knight. Appl. Phys. Lett., **67**, 482 (1995).
- [27] С.М. Репинский. ФТП, **35**, 1050 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Phosphorus segregation re-distribution peculiarities under thermal oxidation of highly doped silicon layers

*O.V. Aleksandrov, N.N. Afonin**

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

* The Voronezh State Pedagogical University,
394043 Voronezh, Russia

Abstract A model of phosphorus diffusion-segregation redistribution in a SiO_2 -Si system at thermal oxidation of highly doped silicon layers is developed taking into account formation of the impurity near-surface concentration peak at interface an boundary. The formation of near-surface concentration peak is tied with a free energy modification of impurity atoms near to a silicon surface and is simulated with the help of the diffusion-segregation equation. The adequacy of the model for explanation of phosphorus redistribution is shown at oxidation of homogeneously doped silicon layers. In the case of implanted silicon layers the oxidation has been established, it is obtained that phosphorus segregation coefficient at interface boundary SiO_2/Si is not a constant, but depends on time with the same mode at transitional enhanced diffusion in silicon. The phenomenon is explained by a reactionary character of impurity segregation during thermal oxidation of silicon, at which the excess point defects in implantation silicon layer render the influence both on the oxidation process and the capture of impurity atoms by growing silicon dioxide.