

Моделирование технологических процессов

Лекция 4

Вопросы к экзамену

- Кластеры и преципитаты. Особенности диффузии бора.
- Особенности диффузии донорных примесей.
- Совместная диффузия примесей.
- Моделирование диффузии в поликристаллическом кремнии.
- Граничные и начальные условия в моделировании диффузии.

Кластеры и преципитаты

При высоких концентрациях примеси ее атомы могут образовывать преципитаты и кластеры.

Преципитация происходит при превышении предела растворимости примеси в твердом теле. Преципитаты являются макроскопическими скоплениями атомов примеси, содержащими до $10^2 - 10^3$ атомов и имеющими размеры до нескольких десятых микрона.

Кластеры содержат от 2 до 6 атомов, связанных друг с другом и с решеткой. Кластеры формируются до достижения предела растворимости. При объединении кластеры могут становиться центрами преципитации.

Главная роль преципитации и кластеризации заключается в том, что количество электрически активных атомов примеси меньше общего количества внедренных атомов. Эффективный коэффициент диффузии при этом снижается, т.к. только часть примеси является мобильной.

Процесс кластеризации

Кластеризованная примесь электрически не активна, поэтому общее количество примеси разделяется на 2 части:

электрически активную N_A и кластеризованную $N_{кл}$.

Кластеры возникают и распадаются:

$$\partial N_A / \partial t = K_d N_{кл} - K_c N_A^m;$$

$$\partial N_{кл} / \partial t = - K_d N_{кл} + K_c N_A^m;$$

где m – размер кластеров, K_c , K_d – скорости кластеризации и распада кластеров.

Вклад процесса кластеризации должен быть учтен при составлении уравнений непрерывности в модели связанной диффузии.

Диффузия бора

Основной вклад в диффузию бора вносят 2 типа пар бор – междоузлие.

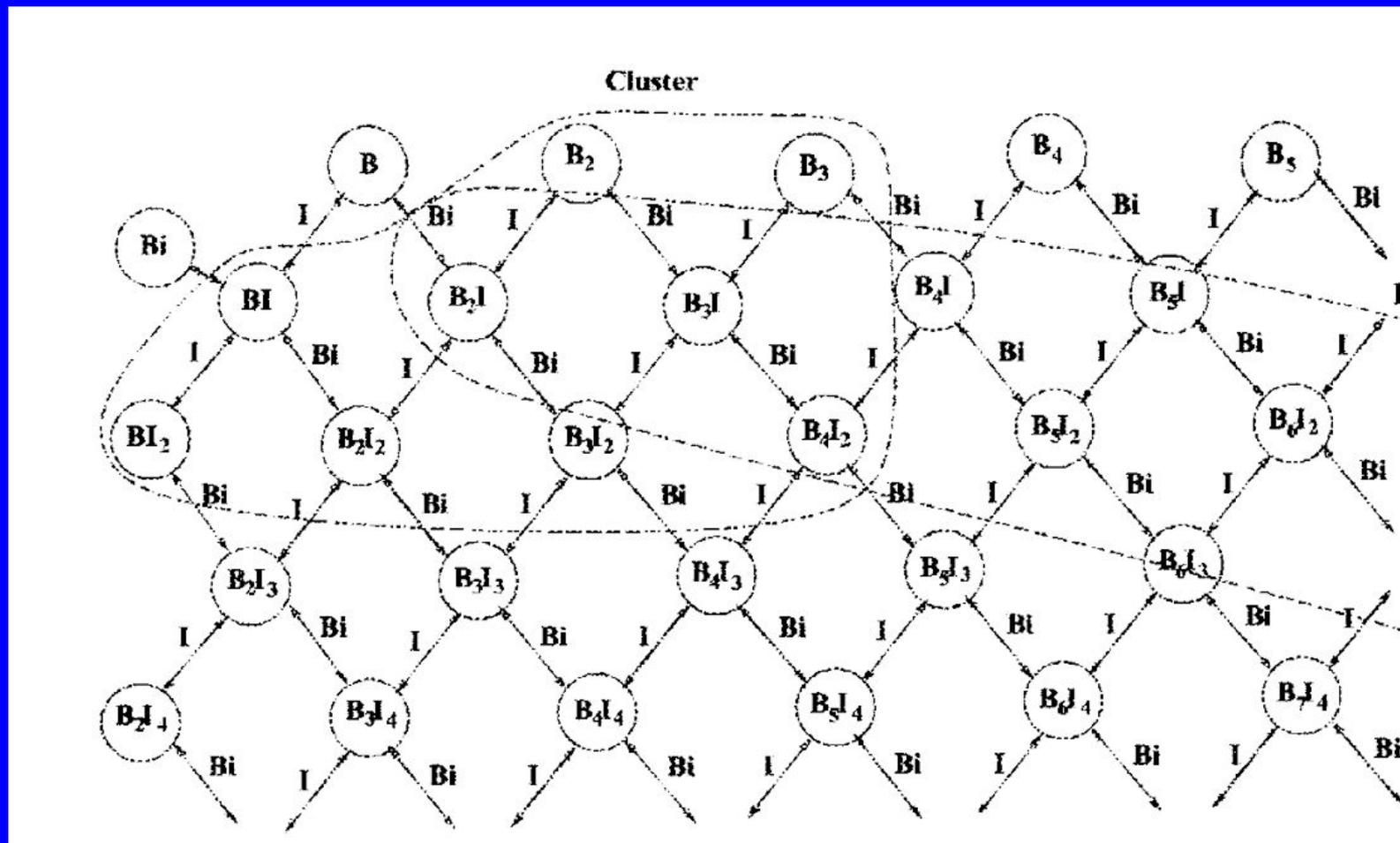
Это пары, состоящие из замещающего атома бора, т.е. В⁻ и междоузлия, нейтрального I⁰ или однократно положительно заряженного I⁺.

$$D_{I^0} = 0.037 \exp\left(-\frac{3.46}{kT}\right)$$

$$D_{I^+} = 2.96 \exp\left(-\frac{3.62}{kT}\right)$$

При высоких концентрациях бор может образовывать кластеры и преципитаты. Кластеры и преципитаты бор образует совместно с междоузлиями.

Матрица возможных состояний в системе бор – междуузлия



Кластеризация бора

Кластеризация бора протекает по уравнениям двух типов:

с присоединением междоузлия

с присоединением междоузельного бора:

$$B_n I_m + I \Leftrightarrow B_n I_{m+1};$$

$$B_n I_m + B_i \Leftrightarrow B_{n+1} I_{m+1};$$

Энергия связи кластеров бора различного типа

Реакция	Энергия связи, эВ
$B + I \rightleftharpoons BI$	1.0
$B + I \rightleftharpoons B_i$	0.7
$B_i + B \rightleftharpoons B_2I$	1.3
$B_2 + I \rightleftharpoons B_2I$	1.6
$B_2I + I \rightleftharpoons B_2I_2$	1.2
$BI + B_i \rightleftharpoons B_2I_2$	1.5
$BI + I \rightleftharpoons BI_2$	1.4
$B_3 + I \rightleftharpoons B_3I$	3.3
$B_2 + B_i \rightleftharpoons B_3I$	2.8
$B_2I + B_i \rightleftharpoons B_3I_2$	-0.1
$B_3I + I \rightleftharpoons B_3I_2$	-1.3
$B_3I + B_i \rightleftharpoons B_4I_2$	1.5

Наиболее устойчивые кластеры бора

Обладают наибольшей энергией связи и наиболее устойчивы кластеры B_3I .

В первую тройку, с учетом усреднения по нескольким возможным реакциям образования, входят также кластеры B_2I и BI_2 .

Доминирующими зарядовыми состояниями для данных кластеров являются $(B_3I)^-$, $(B_2I)^0$ и $(BI_2)^+$

Таким образом, с учетом кластеризации основными компонентами процесса диффузии бора являются B^- , I^0 , I^+ , I^{++}

Диффузия мышьяка

Преобладающий механизм диффузии – вакансионный.

Основной вклад в диффузию мышьяка вносят 2 типа пар мышьяк - вакансия. Это пары, состоящие из замещающего атома мышьяка, т.е. As^+ и вакансии, нейтральной V^0 или однократно отрицательно заряженной V^- .

$$D_{V^0} = 0.066 \exp\left(-\frac{3.44}{kT}\right)$$

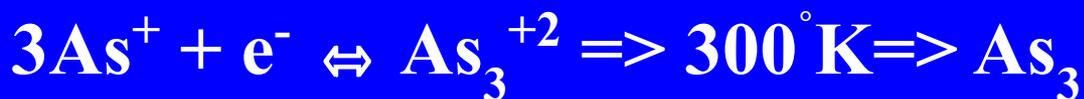
$$D_{V^-} = 14.0 \exp\left(-\frac{4.05}{kT}\right)$$

Кластеризация мышьяка

При высоких концентрациях имеет место кластеризация мышьяка.

Наиболее распространенная модель предполагает, что мышьяк образует кластеры по 3 атома и 1 электрону.

Атомы кластера положительно заряжены при высоких температурах, но при комнатной температуре кластер, в целом, нейтрален.



Влияние кластеризации на электрические характеристики

$$N_{\text{Общ}} = N_A + N_{\text{КЛ}} = N_A + 3M_{\text{КЛ}},$$

$M_{\text{КЛ}}$ – концентрация кластеров.

Концентрация свободных носителей при высоких температурах

$$n = N_A + (2/3) N_{\text{КЛ}} = N_A + 2 M_{\text{КЛ}};$$

при комнатной температуре

$$n = N_A$$

Диффузия фосфора

В диффузии фосфора участвуют и междоузлия, и вакансии. Основной вклад в диффузию фосфора вносят 3 типа пар.

$$D_{I^0} = 0.507 \exp\left(-\frac{3.429}{kT}\right)$$

$$D_{I^-} = 1.918 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{2.774}{kT}\right)$$

$$D_{V^=} = 0.68 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{2.91}{kT}\right)$$

Это пары, состоящие из замещающего атома фосфора, т.е. P^+ и междоузлия, нейтрального I^0

или акцепторного, однократно ионизованного I^- ,

или двукратно ионизованной акцепторной вакансии $V^=$.

Понятие E – центров

E – центр – пара вакансия-примесный атом, которая может быть в различных зарядовых состояниях: E⁰ – нейтральном; E⁻ - акцепторном; E⁺ - донорном

Модель Файера – Цая для диффузии фосфора предполагает участие акцепторных E⁻ - центров

Уравнение образования акцепторных E⁻ - центров:
 $P^+ + V^- = (PV)^-$;

$$D_P = D_V^0 + D_{V_i^-} \left(\frac{n}{n_i} \right)^2$$

Совместная диффузия примесей

Структура интегральных элементов формируется во многом на основе р-п переходов.

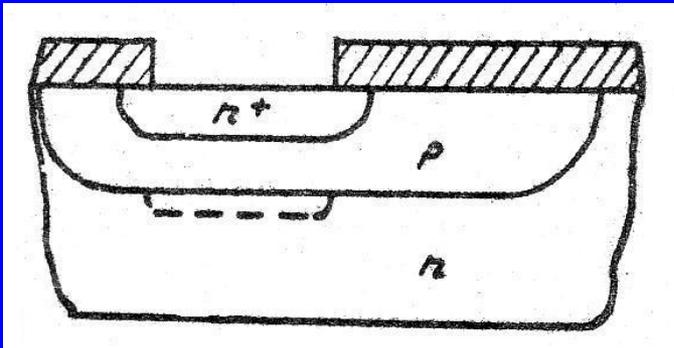
Это значит, что в технологическом процессе участвует не одна, а две или более различных примесей.

При совместной диффузии обнаружено влияние примесей друг на друга.

Примесь, диффундирующая с высокой концентрацией, оказывает заметное влияние на примесь с низкой концентрацией, тогда как обратное влияние пренебрежимо мало

Совместная диффузия фосфора и бора

Ускорение диффузии бора в присутствии фосфора
Проявляется в биполярных транзисторах с фосфорным эмиттером, как dip -эффект - выдавливание базы под эмиттером



Ускорение диффузии связано с диссоциацией E – центров в области низких концентраций и увеличением за счет этого концентрации вакансий, что приводит к увеличению коэффициента диффузии бора

Глубина выдавливания

$$\delta = w_0 \left[\left(1 + \frac{2D_{nB}t}{w_0^2} \right)^{1/2} - \left(1 + \frac{2D_B t}{w_0^2} \right)^{1/2} \right]$$

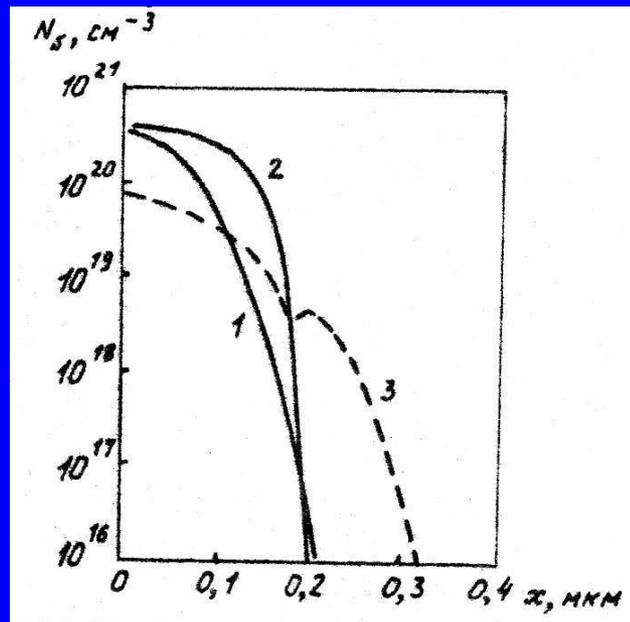
собственный коэффициент диффузии бора D_B и коэффициент диффузии под эмиттером D_{nB} ;

w_0 – глубина базового слоя,

t – время диффузии эмиттера

Совместная диффузия мышьяка и бора

При совместной диффузии мышьяка и бора глубина базы под эмиттером уменьшается



Совместная диффузия бора и мышьяка: 1 – распределение бора в начальный момент;

2 – распределение мышьяка в результате диффузии при 1000°C в течение 25 мин.;

3 – распределение бора после диффузии мышьяка

В области подложки наблюдается горб, вызванный притягиванием бора к области р-п перехода. В результате глубина проникновения бора в подложку и, соответственно, глубина базы немного уменьшается

Совместная диффузия мышьяка и фосфора

Современные исследования совместной диффузии проводились в связи с созданием мелкозалегающих исток/стоковых областей n^+ - типа.

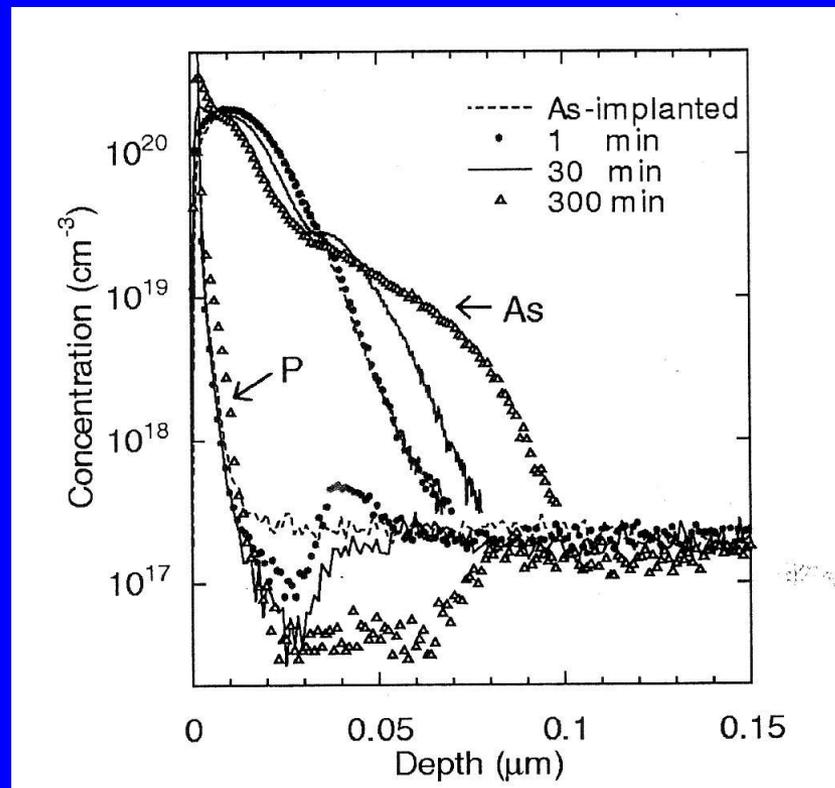
Традиционно для этих целей используется мышьяк, который имплантируется в подложку с неоднородным распределением бора, возникающим в результате подлегирования канала и формирования т. наз. Р – кармана.

Совместная диффузия мышьяка и фосфора

В процессе, разработанным для японского варианта КМДП - технологии уровня 130 нм, для создания n^+ - областей кроме мышьяка использовалась имплантация фосфора с целью подавления токов утечки, вызванных перераспределением дефектов в результате взаимодействия мышьяка и бора.

В исследовании использовалась исходная подложка, однородно легированная фосфором с концентрацией $2.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Диффузия фосфора исследовалась после имплантации мышьяка и отжига от 1 до 300 минут при 720°C по ВИМС – профилям. При этом обнаружилось аномальное поведение фосфора в присутствии мышьяка

ВИМС – профили распределения фосфора и мышьяка



профили
распределения
фосфора и мышьяка
после имплантации
мышьяка (30 КэВ,
 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) и отжига
при 720°C в течение 1,
30 и 300 мин

Поведение фосфора совершенно отличается от поведения бора в присутствии мышьяка.

Бор сегрегирует в хвосте распределения мышьяка, собираясь туда из объема подложки.

Пик фосфора возникает за счет ухода примеси из приповерхностной части подложки. При длительном отжиге в хвосте распределения мышьяка создается обедненная фосфором область.

Неплохие результаты моделирования рассмотренного аномального эффекта получаются, если предположить, что диффузия в этом случае идет с участием нейтральных и отрицательно заряженных междоузлий, т.е. диффундируют пары $(PI)^+$ и $(PI)^0$, соответственно. Коэффициент диффузии с учетом весового коэффициента f_0 (оптимально при $f_0 = 0.1$) можно записать:

$$D_P = D_P^0 + D_P^-(n/n_i) = f_0 D_P^i + (1 - f_0) D_P^i (n/n_i)$$

D_P^0 коэффициент диффузии с участием нейтральных междоузлий

D_P^- коэффициент диффузии с участием отрицательно заряженных междоузлий

D_P^i собственный коэффициент диффузии фосфора

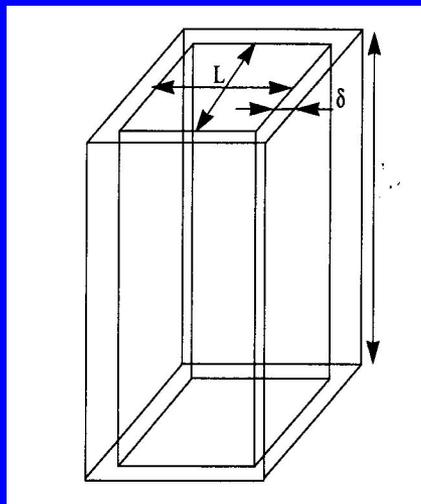
Особенности моделирования диффузии в поликристаллическом кремнии

Поликристаллический кремний рассматривается как набор малых монокристаллических областей, зерен, которые имеют различную кристаллографическую ориентацию, но формируют непрерывный слой.

При моделировании разделяют процессы, которые идут в объеме зерен и на межзеренных границах. Границы зерен рассматриваются как объемные области с фиксированной толщиной δ .

Форма зерна может быть выбрана либо столбиковая, с высотой H , равной толщине поликристаллического слоя, либо кубическая, со стороной L .

Столбиковая модель зерна в поликристаллическом кремнии



L - размер зерна, δ – размер межзеренных областей, H - толщина поликристаллического слоя

Доля объема поликристаллической пленки, приходящаяся на монокристаллические области внутри зерен

для столбиковой модели зерна

$$fg = \left(\frac{L}{L + \delta} \right)^2$$

для кубической модели зерна

$$fg = \left(\frac{L}{L + \delta} \right)^3$$

По коэффициенту fg рассчитывается доля межзеренных областей: $fgb = 1 - fg$

Эффекты, учитываемые при моделировании высокотемпературных процессов в поликристаллическом кремнии

- **рост зерен, приводящий к увеличению f_g и уменьшению f_{gb}**
- **диффузия электрически активной примеси внутри монокристаллических зерен**
- **диффузия электрически неактивной примеси вдоль границ**
- **сегрегация примеси на поверхности зерен**

Моделирование роста зерен

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\tau^2 c_0 a^2 D \lambda}{kT} \cdot \frac{1}{1 + 1/a_r} \cdot \frac{N_{Si} - N_{gb}}{N_{Si}}$$

τ – масштабный коэффициент для потока сегрегации примеси, связанного с ростом зерен, c_0 – эмпирический геометрический фактор

$a = 5.43 \cdot 10^{-4}$ мкм – постоянная решетки и $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ – концентрация узлов в решетке кремния;

D – коэффициент самодиффузии кремния, зависящий от температуры по закону Аррениуса; λ – энергия границ зерен

a_r – коэффициент, определяющий отношение между объемом граничных областей внутри слоя и на границе раздела с внешней средой и другими материалами.

Для столбиковой модели зерен

$$a_r = \frac{(2L + \delta)H}{2(L + \delta)^2}$$

Общая концентрация легирующей примеси в поликремниевом слое

$$N = f_g N_{ga} + f_{gb} N_{gb}$$

N_{ga} – концентрация электрически активной примеси
внутри зерен,

N_{gb} – концентрация электрически неактивной примеси
в граничных областях

Граничные и начальные условия в моделировании диффузии

Для двумерного приближения (сечение XY, координата x – вдоль подложки, координата y – в глубину подложки)

Начальное условие: $N(x, y, 0) = f(x, y)$

Граничное условие в глубине подложки:

$$N(x, \infty, t) = 0;$$

или $N(x, \infty, t) = N_B$ – для примеси, совпадающей с исходной примесью в подложке.

Граничные условия на правой и левой границах (поток примеси через линии симметрии равен нулю)

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0 \quad x = x_R;$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0 \quad x = x_L;$$

Граничные условия на поверхности подложки

нет потока примеси через поверхность подложки

$$\frac{\partial N}{\partial y} = 0 \quad \text{при } y = 0;$$

Диффузия в окислительной атмосфере

$$D \frac{\partial N}{\partial y} \Big|_{y=0} = N \left[\frac{1}{m} - b \right] v$$

m - коэффициент сегрегации, $m = N_{\text{Si}}/N_{\text{SiO}_2}$; b - изменение объема при формировании окисла, $b = 0.44$;

Условие на границе атмосферы с диффузантом

$D(\partial N / \partial y) = h(N - N^*)$, h - коэффициент массопереноса, N^* - концентрация примеси в газовой фазе.