

# Bórdiffúziós együttható meghatározása oxidáló atmoszférában végzett behajtás esetére

LE HOANG MAI

Fizikai Kutató Intézet, Hanoi—  
BME Elektronikus Eszközök Tanszéke



## ÖSSZEFOGLALÁS

Ismeretes, hogy erős adalékolás esetén a diffúziós együttható függést mutat az adalékanyag koncentrációjától. Ezt a hatást a belső elektromos térnek, a diffúzió indukálta diszlokációnak, a vakancia oldhatóság növekedésének és az adalékatomok közötti kölcsönhatásnak tulajdonítják. Másrészt ismeretes volt — bár csak alacsony adalék-koncentráció esetén —, hogy oxidáló atmoszféra jelenlétében a diffúziós állandó megnövekszik intersticiális mechanizmus következtében. A szerző vizsgálatokat folytatott oxidáló atmoszférában erős ( $10^{17}$ – $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup>) adalékolású esetben a bór diffúziós behatására, és megállapította, hogy a nem oxidáló atmoszférában erős adalékolásnál tapasztalt többféle hatás és a gyengébb adalékolásnál oxidáló atmoszférában tapasztalt jelenség együttesen fellép. Az ide vonatkozó számítása kísérleti igazolást nyert. (Λ)

## 1. Bevezetés

A diffúzió folyamatát elsősorban a diffúziós együtthatóval lehet jellemezni. A diffúziós együtthatót a Fick-egyenletek definiálják. A Fick-egyenleteket speciális kezdeti és határfeltételekre megoldva — többek között feltételezve a diffúziós együttható állandóságát — a jól ismert Gauss- és erfc-függvényekhez jutunk.

Számos kísérleti eredmény utal arra, hogy elsősorban kis behatolási mélységek, illetve erős adalékolás esetén a diffúziós folyamat nem írható le a félvezető technikában általában használt Gauss- vagy erfc-függvényekkel, az egyszerű diffúziós elmélettel. Erős adalékolás esetén fellép a gyors diffúzió jelensége. Sok szerző szerint ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a diffúziós együttható értéke nemcsak a hőmérséklet függvénye, hanem más paramétereké is. A diffúziós együttható tehát nem állandó, hanem pl. a koncentráció függvényében is változik.

A szerzők szerint a diffúziós együttható koncentrációfüggésének oka az adalék atomok közötti kölcsönhatás, a belső elektromos tér, a vakancia oldhatósága stb. Utóbbi években már meg szokták adni a bór diffúziós együtthatójának a különböző fizikai paraméterektől való függését is.

Sok munkában adtak meg olyan diffúziós együttható összefüggést, amely tartalmazza a diffúzió során létrejött belső elektromos tér hatását [1, 2], ahol azt az adalékanyag koncentrációváltozásával veszik figyelembe.

Az összefüggés a következő alakban írható:

$$D = D_i \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N} \right)^2}} \right], \quad (1)$$

ahol  $D_i$ : az intrinsic diffúziós együttható,  
 $n_i$ : intrinsic koncentráció és  
 $N$ : az adalékanyag koncentrációja.

Beérkezett: 1983. XI. 3.

## LE HOANG MAI

A Budapesti Műszaki Egyetemen szerzett villamosmérnöki oklevelet 1972-ben. Ezt követően Hanoi-ban a Fizikai Kutató Intézetben dolgozott, mint tudományos munka-

társ. Kutatási területe a félvezető eszközök fizikája és technikája. 1981 óta a BME Elektronikus Eszközök Tanszékén aspiráns, ahol az erős adalékolással kialakított p-n átmenetek vizsgálatával foglalkozik.

1970-ben a nagy felületi koncentrációjú diffúzió során indukálódott diszlokációnak a diffúziós együtthatóra gyakorolt hatását *Thai* [3] kísérlete megkvantitatíve leírni. A szerző a diffúziós együttható — bór koncentráció összefüggés elméleti tárgyalása során együttesen vette figyelembe a diffúziós együtthatónak a belső elektromos tértől és a diffúzió által indukált diszlokációból való függését.

A diffúziós együttható ebben az esetben:

$$D = D_i \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N(x)} \right)^2}} \right] \left[ 1 + \left( \frac{N(x)}{N_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Ahol  $N_0$  az a koncentrációérték, mely felett plaztikus deformáció lép fel, azaz diszlokációk keletkeznek.

*J. L. Prince* és *P. N. Schwettman* szerint [4] a vakancia oldhatóság növekedése és a belső elektromos tér okozza a gyors diffúziót. Azt tételezték fel, hogy a diffúziós együttható növekedése a vakancia oldhatóságának növekedésével történik az erős adalékolás hatására. Ezt a jelenséget az  $\left[ 1 + \frac{AN}{n_i} \right]$  szorzó faktor veszi figyelembe, ahol  $A$  olyan konstans, amely változik 0-tól 1-ig, az energiasáv változásától és a hibaállapottól függően.  $N$  a bórkoncentráció,  $n_i$  pedig az intrinsic hordozó koncentrációja a diffúzió hőmérsékletén. Ekkor a diffúziós együttható a következő alakban írható:

$$D = D_i \left[ 1 + \frac{AN}{n_i} \right] \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N} \right)^2}} \right] \quad (3)$$

A diffundáló atomok közötti kölcsönhatás a diffúzió atomi elmélete szerint megváltoztatja az egyes atomi

ugrások bekövetkezési valószínűségét. Ennek alapján Bakeman és Borrego [5] az oldékonysági határ közelében a diffúziós együtthatót a

$$D(N) = D' \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)} \quad (4)$$

kifejezéssel írja le, ahol  $D'$  az ettől a hatástól független diffúziós együttható érték. A fenti kifejezés csak az oldékonysági határ alatt használható. A szerzők szerint az egyenlet segítségével helyesen írható le foszfor nagy koncentrációja diffúziója esetén a diffúziós együttható értékének megnövekedése. 1976-ban Vértessy [6] együttesen vette figyelembe mindhárom, a diffúziós együtthatót megnövelő hatást a diffúziós együttható összefüggésében (ezeket a hatásokat egymástól függetlennek tekintve):

$$D = D_i \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N} \right)^2}} \right] \left[ 1 + \left( \frac{N(x)}{N_0} \right)^2 \right] \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)} \quad (5)$$

ahol  $N_{\max}$  a bór oldékonysági határa.

Ebben az összefüggésben a  $D_i$ -n kívül az első tényező a belső elektromos tér hatását, a második tényező a diszlokáció hatását és a harmadik az oldékonysági határ hatását fejezi ki. Fent tárgyalt összefüggések helyességét kísérletileg is igazolták [4, 6, 7]. Ezeket

$$D = D_i + \Delta D = D_i + 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \left( \frac{dZ_{\text{ox}}}{dt} \right)^{0,3} \cdot \exp \left( -\frac{Y}{25} \right) \cdot \exp \left( -\frac{2,08}{kT} \text{ eV} \right) \quad (6)$$

ahol  $D_i$  a nem oxidációs állapotban való diffúziós együttható  $\text{cm}^2/\text{s}$ -ban,

$Z_{\text{ox}}$  az oxidréteg-vastagság  $\mu\text{m}$ -ben,

$t$  az oxidációs idő órában,

$Y$  a Si felülettől számított mélység  $\mu\text{m}$ -ben.

Azt tapasztaljuk, hogy ezt az eredményt csak alacsony adalékkoncentráció esetén használják, általában  $3 \cdot 10^{16}$  atom/ $\text{cm}^3$  koncentrációértékgig [9]. Most felmerül az a kérdés, hogy ennél magasabb adalékkoncentráció esetén az OED hatása még létezik-e?

Továbbá bizonytalanságot okoz az a tény, hogy az (1–5) összefüggéseket általában csak a leválasztás esetére alkalmazták. Az a kérdés, hogy behajtás esetén ezek az összefüggések érvényesek-e, és hogy milyen összefüggés érvényes az oxidációs közegben való behajtás esetére?

$$\Delta D = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \left( \frac{dZ_{\text{ox}}}{dt} \right)^{0,3} \exp \left( -\frac{Y}{25 \mu\text{m}} \right) \exp \left( -\frac{2,08}{kT} \text{ eV} \right).$$

A (7) egyenlet taállános egyenletnek is tekinthető, mert megengedi, hogy  $F$ ,  $D_i$  és  $\Delta D$  tetszőleges behelyettesítésével különböző összefüggéseket kapjunk.

Vizsgáljuk meg először a semleges atmoszférában végzett diffúzió esetét:

1. Ha nem oxigén atmoszférában történik a diffúzió, vagy ha csak elődiffúzió esetén vizsgáljuk, akkor  $\Delta D = 0$  és a (7) egyenlet a következő alakban írható fel:

$$D = D_i F \quad (8)$$

a kísérleteket azonban csak elődiffúzió esetére végezték el. Tehát az eddigi tárgyalt összefüggések csak az elődiffúzió esetére nyertek kísérletileg alátámasztott érvényességet. Fennáll a kérdés, hogy oxidáló atmoszférában végzett behajtás esetén mi történik? Hogyan változik az adalékprofil és a diffúziós együttható?

Utóbbi években sokan tárgyalták az ún. oxidáció által gyorsuló diffúziót (oxidation enhanced diffusion), az OED jelenségét. Azt találták, hogy oxidáció során a diffúziós együttható is növekszik. A diffúzió eddig tárgyalt koncentrációs függése általában vakancia mechanizmussal modellezhető, míg az OED az intersticiális mechanizmusnak felel meg.

R. B. Fair [8] szerint viszont az OED jelenség kettős mechanizmussal magyarázható: intersticiális mechanizmussal és vakancia mechanizmussal. Ez a két mechanizmus különálló, de egymástól függő, mert alacsony adalékkoncentráció esetén az intersticiális mechanizmus jelentős szerepet játszik, magas adalékkoncentráció esetén a vakancia mechanizmus dominál. 1980-ban K. Taniguchi, K. Kurosawa és M. Kasuwagi vizsgálták az OED jelenlétében a diffúziós együtthatót alacsony adalékkoncentráció  $N_D 10^{16}/\text{cm}^3$  esetén [9]. Majd ezt az eredményt Antoniadis sikerrel alkalmazta a diffúziós folyamat számítógépes modellezésre [10]. Ekkor  $\langle 111 \rangle$  Si esetén a bór-adalék diffúziós együtthatója a következő lesz:

2. A diffúziós együttható meghatározása oxidáló közegben végzett behajtásra

Tételezzük fel tehát azt, hogy oxidáló közegben való behajtás esetén a diffúziós együttható 3 részből áll:

$$D = F(D_i + \Delta D) \quad (7)$$

ahol

$F$ : olyan faktor, amelyet a diffúzió magas koncentrációja okoz,

$D_i$ : intrinsic diffúziós együttható, amely nem függ a koncentrációtól és a nem oxigén atmoszférában való diffúziós együtthatónak felel meg,

$\Delta D$ : az oxidációs közegben való diffúzió együtthatójának növekedése, azaz [10] szerint

1a Ha csak a belső elektromos tér jelenségét vesszük figyelembe, akkor

$$F = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N} \right)^2}} \quad \text{és}$$

$$D = D_i \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{n_i}{N} \right)^2}} \right] \quad (9)$$

Ez az összefüggés ugyanaz, mint a [2]-ban található (1) összefüggés.

1b Ha a belső elektromos tér jelenlétét is a vakancia oldhatóságának növekedését is figyelembe vesszük, akkor

$$F = \left(1 + \frac{AN}{n_i}\right) \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N}\right)^2}}\right] \quad \text{és}$$

$$D = D_i \left(1 + \frac{AN}{n_i}\right) \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N}\right)^2}}\right] \quad (10)$$

Ez az összefüggés ugyanaz, mint *J. L. Prince* és *P. N. Schwetmann* (3) összefüggése [4].

1c Ha figyelembe vesszük a diffundáló atomok közötti kölcsönhatást, akkor

$$F = \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)} \quad \text{és}$$

$$D = D_i \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)} \quad (11)$$

Ez a diffúziós együttható a *P. E. Bakeman* és *J. M. Barrego* eredményével megegyezik [5].

1d Ha figyelembe vesszük a belső elektromos tér hatását és a diffúzió által indukált diszlokációk hatását, akkor

$$F = \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N(x)}\right)^2}}\right] \left[1 + \left(\frac{N(x)}{N_0}\right)^2\right] \quad \text{és}$$

$$D = D_i + (6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}) \left(\frac{dZ_{0x}}{dt}\right)^{0,3} \exp\left(-\frac{y}{25}\right) \exp\left(-\frac{2,08\text{eV}}{kT}\right) \left(1 + \frac{AN}{n_i}\right) \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N}\right)^2}}\right]. \quad (14)$$

A további számításokhoz ezt az összefüggést alkalmazzuk. Vizsgálatainkban azért nem vetjük figyelembe a diffúzió által indukált diszlokációk és a diffundáló atomok közötti kölcsönhatásoknak a diffúziós együtthatók befolyásoló hatását, mert ezek a kísérleteinkben alkalmazott kisebb mint  $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> felületi koncentrációknál ismeretesen elhanyagolható mértékű változást okoznak.

### 3. Kísérleti eredmények

A kísérleteket BN forrásból, nyílt csöves rendszerben kétlépéses diffúziós technológiával, illetve vákuum ampullás zárt rendszerben egylépéses diffúziós technológiával végeztük. Az elődiffúzió hőmérséklete az elérni kívánt felületi koncentrációtól függően 985–1150 °C, a behajtás hőmérséklete pedig 700–1150 °C között változott. A behajtás O<sub>2</sub> atmoszférában történt, kivéve azt az esetet, amikor összehasonlításképp vákuumban végeztük a diffúziót. A megvalósított

$$D = D_i \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N(x)}\right)^2}}\right] \left[1 + \left(\frac{N(x)}{N_0}\right)^2\right] \quad (12)$$

Ez a diffúziós együttható megegyezik *Thai* összefüggésével (3).

1e Ha figyelembe vesszük mind a három jelenléte

- belső elektromos tér,
  - diffúzió által indukált diszlokációk,
  - diffundáló atomok közötti kölcsönhatás,
- és nem számolunk a vakancia oldhatósággal, akkor

$$F = \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N(x)}\right)^2}}\right] \left[1 + \left(\frac{N(x)}{N_0}\right)^2\right] \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)}$$

és

$$D = D_i \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N(x)}\right)^2}}\right] \left[1 + \left(\frac{N(x)}{N_0}\right)^2\right] \frac{N_{\max} + N(x)}{N_{\max} - N(x)} \quad (13)$$

Tehát a diffúziós együttható megegyezik a [6] irodalomban közölt eredménnyel.

2. Ha oxidációs közegben történő diffúzió, vagyis O<sub>2</sub>-ban való behajtás van, akkor  $\Delta D \neq 0$  és  $F$  értékét az egyes különböző eseteknek megfelelően kell választani.

Pl. ha figyelembe vesszük a belső elektromos térerősséget és a vakancia oldhatóságának növekedését, akkor a diffúziós együttható a következő lesz:

felületi koncentrációs értékek,  $10^{17}$ – $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> közöttiek voltak.

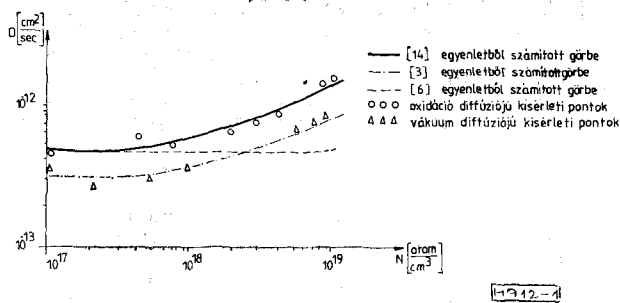
A bór diffúzió foszforral adalékolt, n típusú <111> orientációjú Si szeletekbe történt.

A diffúziós együtthatót, az ily módon, 4 tús ellenállás mérésel meghatározott értékekből Boltzmann–Montano módszer szerint számoltuk ki.

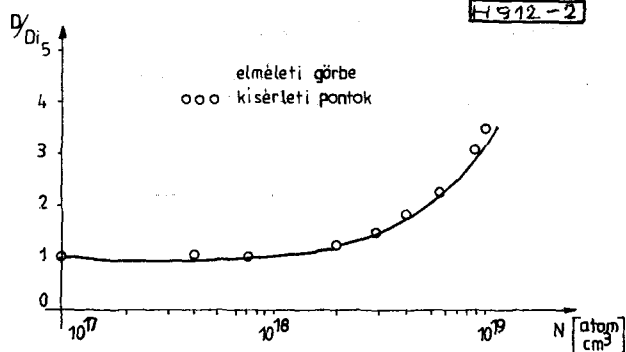
$$D_{(N=N_0)} = -\frac{1}{2t} \int_0^{N_i} \frac{X dN}{\frac{dX}{dN_{(N=N_0)}}},$$

ahol az integrálás és differenciális grafikus módszerrel végezhető.  $t$  a diffúzió időtartama.

Az elvégzett kísérletek adatait összehasonlítottuk az irodalomból ismert elméleti értékekkel és az általunk javasolt összefüggéssel. A vákuumban – tehát oxigénmentes atmoszférában – végzett diffúziós behajtásnál a koncentrációfüggés elméleti értékeit *Prince* és *Schwetman* összefüggéséből számítottuk ki (3), az oxidáló atmoszférában végzett behajtásnál



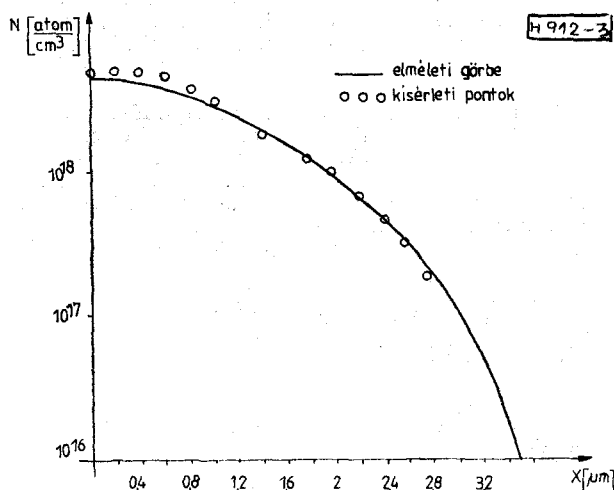
1. ábra. Diffúziós együttható koncentrációtól való függése oxidáló atmoszférában és vákuumban végrehajtott diffúzió esetén („A” kísérletsorozat)



2. ábra. Diffúziós együttható koncentrációtól való függése oxidáló atmoszférában végzett diffúzió esetében („B” kísérletsorozat)

Taraguchi és munkatársainak képletét (6), valamint saját (14) összefüggésünket alkalmaztuk.

Az 1. ábrán látható, hogy a vákuumban különböző felületi koncentrációval végzett diffúzióknál a kísérletileg megállapított diffúziós együtthatók jól illeszkednek a (3) összefüggésből számított értékekhez. Ez azt jelenti, hogy vákuumban  $10^{17}$ – $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> bór-koncentráció esetén a felületi koncentráció változása a belső elektromos tér és a vakancia oldhatóság változására gyakorolt hatást.



3. ábra.  $6 \cdot 10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup> felületi koncentrációjú szelet adalékprofilja

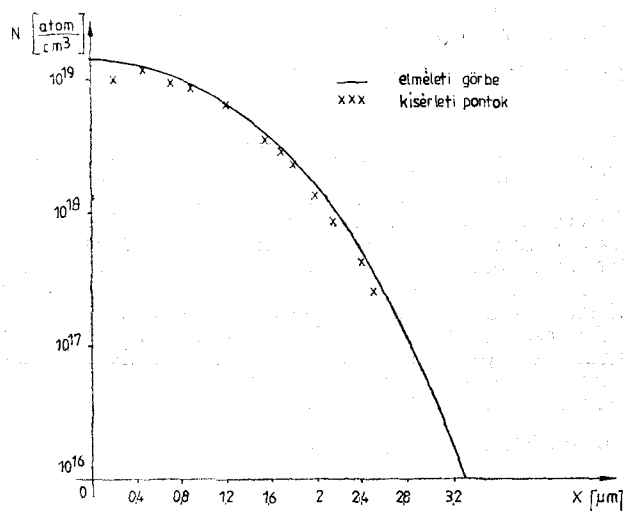
Az oxidáló atmoszférában  $10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup> fölötti felületi koncentrációknál nem fogadjuk el az alacsony felületi koncentrációjú elődiffúzióra megállapított és a (6) egyenletben leírt összefüggést, mivel magasabb felületi koncentrációknál nemcsak az oxidáló atmoszférának, hanem sokkal inkább a koncentrációnövekedés okozta változásoknak van szerepe. (14) Összefüggésünkben figyelembe vettük mind az oxidáló atmoszféra, mind a koncentrációfüggés hatását. A mért diffúziós együttható értékek ennek megfelelően jól illeszkednek az ebből az összefüggésből kiszámított elméleti görbéhez (lásd 1. ábra).

A (14) képletünk  $10^{17}$ – $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> felületi bór-koncentrációnál oxidáló atmoszférában való általános alkalmazhatóságának igazolására további kísérletsorozatot végeztünk változtatva a diffúziós behajtási hőmérsékleteket, időket és minden esetben jó egyezést kaptunk (lásd 2. ábra), és összehasonlítottuk egy technológia modellező programból, az ún. STEP-analizisből [11] nyert elméleti profilgörbével.

A kísérleti szeletek adalékprofilját is megmértük. Azt láttuk, hogy a kb.  $6 \cdot 10^{18}$ – $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> felületi koncentrációjú szeletek profilját a STEP programból készült elméleti profil nagyon jól közelíti meg (3. és 4. ábra). A jó egyezés azzal magyarázható, hogy ez a program is figyelembe veszi az oxidáló atmoszféra hatását.

Sokkal nagyobb, mint  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> felületi koncentrációjú bór diffúzióknál viszont előkísérleteink tanúsága szerint – a (14) összefüggés nem alkalmazható és a STEP programból számított profilok sem egyeznek a kísérleti adatokkal, valószínűleg azért, mert az oxidáló atmoszféra hatása itt már sokkal csekélyebb, mint a közleményünkben vizsgált tartományban.

Végezetül köszönetemet szeretném kifejezni a sok hasznos segítségért, a tanácsért, valamint a kézirat átnézéséért dr. H. C. Valkó I. Péter, egyetemi tanárnak és dr. Kormány Teréz egyetemi docensnek. Köszönöm Puskás László, Horváth Veronika és Harsányi József tudományos munkatársaknak a kísérle-



4. ábra.  $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> felületi koncentrációjú szelet adalékprofilja

tek tervezésében és megvalósításában, dr. Masszi Ferenc tudományos munkatársnak a STEP program alkalmazásában, valamint a BME Elektronikus Eszközök Tanszék laboratóriumában dolgozóknak és MEV félvezető fejlesztési osztályon dolgozó munkatársaknak a kísérleti munkában nyújtott segítségért.

#### I R O D A L O M

- [1] A. S. Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices. John Wiley and Sons, New York (1967).
- [2] Walter H. Schoren: The Impact of Process Control on Parameter Stability — A review Semiconductor Silicon (1973).
- [3] N. D. Thai: Anomalous Diffusion in Semiconductors — A quantitative analysis. Solid-State Electronics 13, 165 (1970).
- [4] J. L. Prince, P. N. Schwettman: Diffusion of Boron from Implanted Sources Under Oxidizing Conditions. J. Electrochem. Soc. 121, 705 (1974).
- [5] P. E. Bakeman, Jr. and J. M. Borrego: The Theory of Anomalous Diffusion in Solids near Diffusant Saturation Concentrations: Example Phosphorus in Silicon. J. Electrochem. Soc. 117, 688 (1970).
- [6] Vértessy Miklós: Anomális bórdiffúzió vizsgálata Si egykristályban. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1976.
- [7] K. P. Frohmader and L. Baumbauer: Comparison of THAI's Theory with Experimental Boron Doping Profiles in Silicon Diffused from Boron Nitride Sources. Solid-State Electronics 15, 1263 (1980).
- [8] R. B. Fair: Oxidation, Impurity Diffusion and Defect Growth in Silicon — An Overview J. Electrochem. Soc. 128, 1360 (1981).
- [9] K. Taniguchi, K. Kurosawa and M. Kashiwagi: Oxidation Enhanced diffusion of Boron and Phosphorus in (100) Silicon. J. Electrochem. Soc. 127, 2243 (1980).
- [10] D. A. Antoniadis: Computer Simulation of Complete Fabrication Process. International School on Solid-State Technology, Erice 1981. Italy
- [11] Tarnay—Masszi—Drozdý: Többrétegű technológiai struktúrák modellezése, Híradástechnika, 1983. októberi megjelenés alatt.