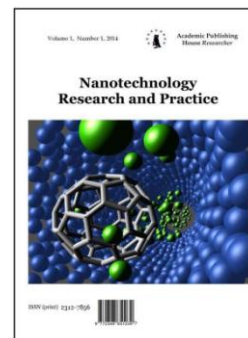


Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
Nanotechnology Research and Practice
Has been issued since 2014.
ISSN: 2312-7856
Vol. 1, No. 1, pp. 4-26, 2014

DOI: 10.13187/issn.2312-7856
www.ejournal13.com



UDC 539

Gettering and Synergetic Approaches to the Problem of Silicon and Silicon-Based Materials. Review

¹V.I. Grafutin
¹E.P. Prokop'ev
²S.P. Timoshenkov

¹NRC "Kurchatov Institute", FGBI "ITEP", Russian Federation

E-mail: eppropkiev@mail.ru

²National Research University "MIET", Russian Federation

E-mail: spt@chem.miee.ru

Abstract. The article studies the possibility of the existence of synergetic effects while considering the evolution of silicon properties and silicon-based materials, used in electronic material science, concerned with the appearance of energy flow and the material of a new phase (amorphous or crystal) disturbing its major properties, under the influence of the exchange with the environment.

Keywords: synergetic effects; electronic material science; silicon; energy flows exchange; appearance of a new phase in silicon and silicon-based materials, disturbing its major properties.

Введение. Известно [1-5], что примеси тяжелых металлов приводят к возникновению генерационно-рекомбинационных (GR) центров в запрещенной зоне кремния. Наряду с этим, кристаллические дефекты, такие как дислокации и дефекты упаковки, особенно декорированные этими металлами, могут также вводить GR центры. Эти центры приводят к возрастанию токов утечки и уменьшению рекомбинации неосновных носителей и генерационных времен жизни.

Токи утечки вызывают мягкий пробой в диодах, p-n переходах и смещение изображений на видеодисплеях кремниевых фотодиодов. Наблюдается также увеличение тока в биполярных транзисторах и уменьшение эффективности фотовольтаических ячеек благодаря уменьшению времен жизни процесса рекомбинации неосновных носителей. Установлено также влияние GR центров на совершенство МОП структур. МОП или КМОП приборы испытывают влияние этих центров благодаря диссипации ими мощности, т.к. в идеальном случае ток утечки в этих приборах течет только тогда, когда устройство переключается из одного состояния в другое. Практически токи утечки приводят к возрастанию диссипации мощности, что влечет за собой потерю одной из этих преимуществ КМОП устройств.

Токи утечки, обусловленные GR центрами, приводят к возрастанию потребления суммарной мощности в динамических ячейках памяти и нарушению изображений в ССД-сенсорных устройствах из-за возникновения темного тока и возрастания 1/f характеристики. Уменьшаются также пороговые напряжения пробоя в диэлектрических окисных затворах благодаря наличию дефектов упаковки, декорированных металлами.

Развитие микроэлектроники происходит в направлении решения задач увеличения сложности, плотности компоновки элементов и повышения быстродействия интегральных схем. Важной проблемой является повышение их устойчивости к внешним факторам (температуре, радиационным воздействиям и т.д.), приводящим к изменению параметров функционирования приборов. Использование структур кремний на изоляторе позволяет значительно уменьшить паразитные связи между элементами интегральных схем и подложкой, а также увеличить устойчивость интегральных схем к воздействиям дестабилизирующих факторов. Эти структуры позволяют обеспечить технологические и экономические преимущества при получении интегральных схем и элементов микроэлектромеханических систем, производимых по данным технологиям, перед альтернативными приборами, изготавливаемыми на обычных подложках, а также получить изделия, которые невозможно реализовать с использованием других методов получения. В настоящее время одним из перспективных направлений производства структур кремний на изоляторе являются технологии, использующие методы срачивания полупроводниковых пластин, позволяющие получать структуры с изолированным слоем монокристаллического кремния толщиной от 0,1 мкм до десятков мкм с использованием методов утонения рабочей пластины [5].

Одним из основных условий в процессе получения структур КНИ является чистота поверхности подложек [5-7]. Подготовка поверхности Si пластин является определяющим этапом не только с точки зрения качества изготавливаемых структур КНИ, но и работоспособности созданных на их основе элементов. Загрязнения и геометрические несовершенства поверхности Si являются основными причинами брака при проведении операций термического срачивания полупроводниковых пластин для получения структур КНИ. Проблемы уменьшения количества загрязнений и улучшения морфологии поверхности подложек необходимо решать и для производства ИС, особенно с топологическими нормами менее 1,0 мкм. Первоочередной задачей в этих случаях является обеспечение условий чистых комнат в процессе развития передовых технологий производства структур КНИ и производстве традиционных микроэлектронных изделий.

В процессе изготовления структур КНИ применяются различные технологических операции, среди которых химическая обработка подложек, имплантация протонов, высокотемпературные операции и др. [5-7]. Надежность и качество получаемых структур КНИ, микроэлектронных изделий на их основе в значительной степени зависят от количества загрязнений, вызываемых, прежде всего механическими частицами в технологическом маршруте изготовления продукции. При этом присутствие инородных частиц на участках поверхности Si, подверженной ионной имплантации, приводит к рассеянию ионного пучка, доза имплантированных ионов будет отличной от нормы. Возникают локальные участки с отличающейся электропроводностью, которые являются причиной возрастания токов утечки или короткого замыкания с подложкой. При получении различных эпитаксиальных слоев, наличие загрязнений приводит к дефектообразованию, проявляющегося в виде вздутий, бугорков, трещин, проколов. Кроме того, в процессах фотолитографии механические частицы приводят к искажению формируемого рисунка и, как следствие, к отказам в работе ИС из-за обрывов токоведущих дорожек и других причин, а наличие механических частиц на поверхности срачиваемых пластин приводит к образованию пор, возникновению напряжений в структуре и образованию области паразитной диффузии.

Обычно механическая частица примеси содержит загрязнения разных типов. Компоненты загрязнений (например, Na^+ и Ca^{2+}) растворяются в окисной пленке и вступают с ней в химическую реакцию в процессе диффузионных операций. Дефекты пленки SiO_2 являются причиной возрастания токов утечки и снижения пробивного напряжения. Особенно опасны загрязнения при подготовке поверхности пластины Si к получению слоев SiO_2 .

Металлические примеси являются критичными для полупроводниковых изделий. Они диффундируют в глубь подложки во время высокотемпературных обработок, образуя энергетические уровни в запрещенной зоне, увеличивая токи утечки. Загрязнения Fe наиболее распространены, т.к. содержатся в металлических элементах оборудования. Наиболее опасными примесями для полупроводниковых изделий являются тяжелые

металлы - Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag. Обеспечение высокого уровня чистого производственного помещения крайне важно для производства структур КНИ и микроэлектронных изделий на их основе. Поэтому в данном сообщении для очистки полупроводниковых материалов в структурах КНИ от примесей металлов предлагается использовать процессы геттерирования примесей [1-4,8-13].

Модели геттерирования. Виды и сущность процессов геттерирования

Геттерирование – один из фундаментальных процессов в производстве полупроводниковых приборов, в том числе и структур КНИ, и интегральных схем – представляет процесс удаления примесей металлов и другого типа нежелательных дефектов кристаллов из активной части приборов на пластине (слой кремния) с последующей их локализацией в области, далекой от активной части, или полное удаление их из пластин кремния [1-4, 8-13]. Этот процесс связан с введением одного или нескольких типов кристаллических дефектов для контроля нежелательных дефектов. Техника геттерирования разделяется на два больших класса: внешнее и внутреннее геттерирование.

В случае внешнего геттерирования контролируемые дефекты вводятся снаружи, обычно с нерабочей стороны пластины. Известны следующие методы внешнего геттерирования: осаждение пленок металлов, диффузия из растворов, механические нарушения, ионная имплантация, лазерное разрушающее воздействие, осаждение пленок Si_3N_4 , осаждение поликристаллического кремния; плазменная обработка поверхности, травление хлором и окисление поверхности пластин в атмосфере кислорода и т.д.

При внутреннем геттерировании контролируемые дефекты вводятся в объеме пластины посредством термического процесса. В этом случае с помощью термической обработки вводят микродефекты, которые являются геттерами нежелательных примесей, если они имеются или образуются в пластине. В кремнии, выращенном по методу Чохральского, внутреннее геттерирование обычно проводится в режиме трехстадийного отжига, Первая высоко температурная стадия ($t \sim 1050$ °C) приводит к диффузии кислорода из объема к поверхности пластины и вызывает появление зоны напряжения на поверхности кремния. На второй стадии низкотемпературного отжига ($t \sim 650-700$ °C) при высокой плотности зародышей наблюдается возникновение преципитатов кислорода в объеме пластины. Третья высокотемпературная стадия отжига ($t \sim 1000$ °C) необходима для роста преципитатов кислорода и именно эта стадия представляет процесс внутреннего геттерирования.

Процесс геттерирования включает в себя следующие стадии: первая стадия – высвобождение (испускание) дефектов, например примесей металлов из ассоциированной формы, вторая стадия – диффузия дефектов в область геттерирования и третья стадия - захват дефектов на геттерирующие участки. Эта схема процесса геттерирования приведена на рис. 1 работы [1]. Для эффективного геттерирования энергетический барьер для процесса испускания примесей металлов из первоначального положения должен быть не слишком велик и в то же время захваченные примеси не должны испускаться слишком легко. Расстояние между областью примеси и создаваемой областью геттера должно быть меньше, чем диффузионная длина, $2(D_i t)^{1/2}$, где D_i и t - коэффициент диффузии и время диффузии примесей соответственно. Причем возникает очень важный вопрос: какая из стадий лимитирует процесс геттерирования? Если примеси не испускаются вовсе, то геттерирование не наблюдается. Отсюда обычно принимают, что лимитирующей стадией служит либо диффузия, либо захват. Однако точный механизм или механизмы геттерирования до сих пор не установлены. Теоретические и экспериментальные работы, посвященные выяснению механизма процесса геттерирования, исходят в основном из четырех моделей: 1) увеличение растворимости атомов металла-примеси в кремнии в области геттерирования; 2) наличие пространственных дефектов.(например, дислокации и дефекты упаковки) в области геттерирования; 3) модель, которую условно можно называть моделью собственных междоузельных атомов кремния и 4) модель сегрегации примесей металлов, фактически относящаяся к (1) модели. Эти модели подробно обсуждаются в [1, 2]. Ниже сосредоточим свое внимание на модели собственных междоузельных атомов кремния.

Так как характеристики биполярных и МОП устройств чрезвычайно чувствительны к дефектам, особенно примесям металлов, то были развиты различные методы их геттерирования, особенно тяжелых металлов. Ниже обсуждаются эти модели.

Модель увеличения растворимости атомов примесей металлов

Эта модель была предложена с целью объяснения процесса геттерирования растворенного вещества посредством диффузии. Увеличение растворимости примесей металлов может быть объяснено смещением уровня Ферми за счет электронного взаимодействия при спаривании ионов и образования соединений. Влияние положения уровня Ферми состоит в том, что растворимость некоторых элементов повышается в присутствии других заряженных примесей, если концентрация примесей достаточно велика, что и приводит к смещению уровня Ферми, в то время как концентрация нейтральных примесей не зависит от него. Имеется также возможность увеличения растворимости примесей металлов за счет реакции пар ионов. Энтальпии образования пар ионов, таких, например как AuP комплексов, включает в себя упругое и кулоновское взаимодействия. При взгляде на упругое взаимодействие можно сказать, что при этом взаимодействии, например, атомов золота большого радиуса с атомами фосфора малого радиуса в окрестности AuP в некоторой мере снижается эффект «напряженности кристалла». Так как константа спаривания ионов пропорциональна экспоненте кулоновской энергии связи, то эффект связывания ионов более эффективен, например, для меди нежели для золота из-за тройного акцепторного состояния золота.

С учетом влияния положения уровня Ферми и спаривания ионов общая концентрация золота дается выражением

$$N_{Au} = N_{Au^0} + N_{Au^+} + N_{Au^-} + N_{AuP} = N_{Au^0} + N_{Au^-,i} / yN_D + yN_{Au^-,i} - N_D(1 + K_{pair}N_D), \quad (1)$$

где N_x - концентрация золота в зарядовых состояниях $x = 0, -, +$. Индекс i относится к собственным атомам кристалла кремния, N_D - концентрация доноров, K_{pair} - константа реакции спаривания ионов, а

$$y = [1 + \sqrt{1 + (2n_i / N_D)^2}] / 2n_i \quad (2)$$

Здесь n_i - концентрация собственных носителей в кремнии.

Второй член в уравнении (1) может быть опущен, т.к. концентрация N_{Au^+} мала в собственном и р - кремнии и еще более уменьшается в n - кремнии. Растворимость примесей металлов, например, таких как Au, Cu возрастает с увеличением концентрации легирующих примесей посредством увеличения растворимости за счет влияния смещения уровня Ферми, в то время как в модели спаривания ионов пропорциональна N_D^2 .

Модель пространственных дефектов

Хорошо известно, что пространственные дефекты, особенно дислокации, действуют как стоки примесей металлов, что обеспечивает эффект геттерирования. В общем имеются три возможных вклада в энергию взаимодействия между точечными дефектами и дислокацией: 1) упругое взаимодействие, возникающее из-за несоответствия (различия) в размерах между растворенными и растворяемыми атомами, 2) упругое взаимодействие, обусловленное наличием вокруг растворенного атома малой области с различными упругими постоянными в матрице кристалла, 3) электростатическое взаимодействие, которое возрастает за счет акцепторных свойств поведения дислокаций, обусловленных наличием оборванных связей. Взаимодействия типа (1) являются доминирующими.

Принимаем, что некий примесный атом в матрице кристалла может быть представлен простой сферой. При этом энергия упругого взаимодействия, связанная с эффектом различия в

размерах между растворенными атомами и концом дислокации дается в цилиндрических координатах (R, ψ) выражением

$$E_1 = 4\mu b \varepsilon r_0^3 \sin(\psi) / R, \quad (3)$$

где $\mu = 7.55 \cdot 10^{11}$ дн/см² - модуль сдвига в кремнии, b - величина вектора Бюргера, $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$ - ковалентный радиус атома кремния, а ε - равно

$$\varepsilon = (r_0 - r_c) / r_0 \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что для растворенного атома больших размеров энергия взаимодействия E_1 положительна на верхней части дислокации ($0 < \psi < \pi$) и отрицательна с другой стороны. И наоборот, для атома меньших размеров. Естественно, что атом больших размеров выталкивается «сверху» из напряженной области и притягивается «снизу» к области «расширения» дислокации и все наоборот для атома малых размеров. Таким образом, примеси металлов могут притягиваться к дислокациям, причем сила притяжения зависит от положения ψ атома относительно дислокации и от размера атома примеси. Отметим, что если моделировать атом в матрице простой сферой, то в этом случае «размерный» эффект взаимодействия между растворенными атомами и винтовой дислокацией отсутствует.

Традиционно процессы внешнего геттерирования, такие как, диффузия растворенного вещества, механические нарушения, ионная имплантация, лазерное воздействие, осаждение пленок металлов, и внутреннее геттерирование объясняются в рамках модели пространственного дефекта. При диффузии растворенного вещества дислокации образуются за счет напряжений, индуцируемых диффундирующими атомами и зависящих от концентрации и размеров этих атомов. Максимальное напряжение, возникающее за счет диффузионного процесса определяется выражением

$$\sigma = \beta C_s Y / (1 - \nu), \quad (5)$$

где β - коэффициент сжатия кристаллической решетки за счет растворения атомов, C_s - поверхностная концентрация растворенных атомов, $Y = 1.7 \cdot 10^{12}$ дн/см² - модуль Юнга, а $\nu = 0.27$ - коэффициент Пуассона кремния. Коэффициент сжатия β за счет растворенного вещества равен приближенно

$$\beta = [1 - (r_i / r_0)^3] / N_{Si} \quad (6)$$

Здесь β - ионный радиус растворенных атомов (например, в случае меди $\beta = 0.96 \text{ \AA}$, а в случае золота $\beta = 1.37 \text{ \AA}$), а $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ - концентрация атомов кремния.

Расчеты максимальных напряжений, возникающих за счет диффузии атомов P, B, Ga, As , и их сопоставление с экспериментом показывает, что расчетные данные по максимальным напряжениям гораздо меньше экспериментальных значений ($\sim 4 \cdot 10^{19}$ дн/см²). Это обстоятельство ставит под сомнение возможность генерации дислокаций в процессе диффузии примесей металлов. Имеются экспериментальные данные подтверждающие это.

Однако, имеются другие возможности генерации дислокаций за счет диффузии примесей, в частности, образования преципитатов типа SiP ромбической или орторомбической формы с размеров от 0,1 до 2 мкм. Так как молекулярный объем SiP в два

раза больше атомного объема кремния, то это несоответствие приводит к появлению сетки дислокаций и других типов дефектов.

При внутреннем геттерировании дислокации генерируются благодаря локальному объемному расширению за счет преципитации кислорода. Это изменение объема за счет преципитатов очень велико, ~ 126 %, что вызывает большие напряжения в кристаллической решетке. В поле упругих напряжений нарушается предел упругости кремния, вследствие чего генерируются дислокационные петли, дефекты упаковки, наличие которых приводит к снятию напряжений.

Модель собственных междуузельных атомов кремния

Как известно, при диффузии фосфора с высокой концентрацией дислокации действуют как геттерирующие участки (области). Причем было установлено, что низкотемпературная диффузия фосфора в состоянии обеспечить эффективное геттерирование даже в том случае, если дислокации не вводятся. Было сделано предположение, что пересыщение собственных междуузельных атомов кремния может быть ответственным при диффузии фосфора, в том случае, если дислокации не генерируются. Исследования микроструктуры кремния при диффузии фосфора показали, что, например, частицы $NiSi_2$ тесно связаны с SiP частицами и наиболее часто наблюдаются в области, имеющей высокую плотность SiP частиц в кремнии – фосфоросиликатной поверхности (PGS). Было сделано предположение, что диффузия фосфора приводит к возникновению частиц SiP , которые вследствие наличия объемного расширения приводит к обильной генерации собственных междуузельных атомов кремния. При наличии перенасыщения собственными междуузельными атомами кремния и атомов никеля наблюдается рост частиц $NiSi_2$ на поверхности Si/PGS , что обеспечивает геттерирование атомов никеля.

Была предложена и другая модель, объясняющая геттерирование атомов платины при диффузии фосфора. Механизм геттерирования объясняется так называемым "*kick-out*" процессом (процессом высвобождения атомов тяжелого металла из узельных положений в переходах их в междуузельные состояния за счет взаимодействия с собственными междуузельными атомами кремния) описываемого выражением (7)



где M_s, M_i - символы атомов металлов в узельных и междуузельных положениях в решетке кристалла соответственно, а I - символ собственных междуузельных атомов кремния. Согласно этой модели собственные междуузельные атомы кремния переводят атомы платины из узельных положений с малой диффузионной способностью в междуузельные положения с высокой диффузионной способностью, благодаря чему атомы платины быстро диффундируют к поверхности пластины.

Геттерирование золота в кремнии может быть объяснено "*kick-out*" процессом, т.к. диффузионные свойства атомов Au подобны диффузионным свойствам атомов платины. Процесс захвата, однако, может быть иным, т.к. атомы платины локализируются в междуузельные состояния, а атомы золота – в узельные.

Таким образом, может быть предложена некая общая концепция геттерирования атомов ряда тяжелых металлов за счет "*kick-out*" процесса, когда междуузельные атомы ряда тяжелых металлов диффундируют через толщу пластины и захватываются в геттерирующей области в узельные состояния или преципитатами. В обоих случаях атомы металлов вначале высвобождаются из равновесных состояний (узельные положения или преципитаты) в междуузельные состояния. Этот процесс резко ускоряется при инъекции собственных междуузельных атомов кремния по реакции типа (7). Преципитаты металлов переходят в междуузельные состояния по закону действующих масс. Степень уменьшения преципитатов связана поэтому с различием концентраций атомов кремния в них и собственно в кристалле кремния. Например, размер преципитатов будет уменьшаться в присутствии избытка собственных междуузельных атомов кремния, т.к. растворение

преципитатов приводит к уменьшению концентрации собственных междоузельных атомов кремния. Таким образом, наличие собственных междоузельных атомов кремния играет доминирующую роль в процессе геттерирования. Однако для эффективного геттерирования при низких температурах (<1050 °С) процесс геттерирования лимитируется как стоком атомов металла, так и инъекцией собственных междоузельных атомов кремния. При высоких температурах (>1050 °С) концентрация собственных междоузельных атомов кремния настолько высока, что их концентрация не истощается при протекании реакции (7). В результате чего процесс геттерирования лимитируется стоком атомов металлов на геттеры, а не инъекцией собственных междоузельных атомов кремния.

Данная модель основывается во многом на допущении, что различные процессы геттерирования, такие как диффузия фосфора, имплантация ионов, механические нарушения действуют как источники собственных междоузельных атомов кремния. Многие эксперименты подтверждают это допущение для геттерирования атомов ряда тяжелых металлов. Но имеются экспериментальные данные, противоречащие этому допущению (например, в случае атомов сурьмы).

Модель сегрегации примесей металлов

В экспериментах установлено. Что существует некоторая оптимальная температура $T_{opt,g}$ геттерирования для процесса диффузии фосфора, ионной имплантации аргона и нанесение пленок никеля, когда эффективность геттерирования вначале возрастает с ростом температуры (положительное значения энергии активации), а затем при достижении значения $T_{opt,g}$ она уменьшается (отрицательные значения энергии активации). Поэтому была предложена следующая модель геттерирования, включающаяся две лимитирующие стадии процесса.

(1) Ниже $T_{opt,g}$ лимитирующей стадией является высвобождение и/или диффузия примесей металлов и

(2) выше оптимальной температуры $T_{opt,g}$ геттерирование обусловлено сегрегацией примесей металлов.

Модель сегрегации была предложена в связи с тем, что токи утечки в диодах не зависят, как правило, от термической предистории образца (прибора), а определяются во многом конечной стадией отжига. Причем более эффективным является низкотемпературный отжиг. Приведем ниже основные контуры модели сегрегации примесей металлов на примере диффузии фосфора и наличия в узлах решетки примесей атомов золота.

Растворимость золота в собственном или слегка легированном кремнии дается выражением

$$N_{Au,i} = N_{Si} \exp(-E_{Au,i} / kT), \quad (8)$$

где N_{Si} - число атомов кремния в единице объема, а $E_{Au,i}$ - энергия активации.

Растворимость золота в сильно легированной фосфором области в свою очередь равна

$$N_{Au,P} = N_P \exp(-E_{Au,P} / kT), \quad (9)$$

Здесь N_P - концентрация атомов фосфора, зависящая от температуры, $E_{Au,P}$ - энергия активации. Таким образом, общая растворимость золота в р – легированной области определяется суммарным выражением (8) и (9)

$$N_{Au,T} = N_{Au,i} + N_{Au,P} = N_{Si} \exp(-E_{Au,i} / kT) + N_P \exp(-E_{Au,P} / kT) \quad (10)$$

Коэффициент сегрегации K золота между p -легированной и собственной областью кремния определяется соотношением

$$K = N_{Au,T} / N_{Au,i} = 1 + (N_p / N_{Si}) \exp[(N_{Au,i} - N_{Au,p}) / kT] \quad (11)$$

где K всегда больше единицы ($K \geq 1$) и характеризует собой эффективность геттерирования.

Обычно энергии активации, входящие в (9), определяют исходя из модели Е-центра в кремнии. Было найдено, что $E_{Au,i} = 1,71$ эВ и $E_{Au,p} = 0,89$ эВ. Таким образом, уравнение (11) принимает вид

$$K = 1 + (N_p / 5 \cdot 10^{22}) \exp(0,82 / kT) \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что для достижения высоких значений K , а, следовательно и высокой эффективности геттерирования, необходимо, чтобы концентрация фосфора была как можно большей, а температура сегрегации как возможно низкой. Эти особенности процесса могут быть реализованы в первой высокотемпературной стадии диффузии P и второй стадии сегрегационного отжига. При этом фактически $T_{opt,g}$ является нижней оптимальной температурой диффузии из постоянного источника, а не бесконечного, вследствие чего наблюдается корреляция между коэффициентом диффузии золота D_{Au} , его диффузионной длиной L , коэффициентом сегрегации K и эффективностью геттерирования.

Так

$$D_{Au} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1,12 / kT), \text{ см}^2/\text{с} \quad (13)$$

В серии экспериментов по ионной имплантации наблюдалась оптимальная температура геттерирования ряда атомов тяжелых металлов. В этом случае для объяснения экспериментов можно применить именно модель сегрегации в комбинации с моделью высвобождения и/или диффузией с тем, чтобы учесть геттерирование объемными дефектами, например, дислокациями.

Предположим, что именно дислокации играют наиболее важную роль в геттерировании примесей Cu в кремнии. Тогда концентрация примесных атомов меди в области с высокими значениями плотности дислокаций определяется выражением

$$N_{Cu,DL} = N_{DL} \exp(-E_{Cu,DL} / kT), \quad (14)$$

где N_{DL} - предэкспоненциальный множитель, а $E_{Cu,DL}$ - энергия активации. В общем случае N_{DL} является функцией температуры и может быть отождествлена с концентрацией атомов меди, растворенных в области высокой плотностью дислокаций и таким образом N_{DL} зависит от плотности дислокаций.

Следуя процедуре, описанной для геттерирования атомов золота при диффузии фосфора, можем записать

$$K = 1 + (N_{DL} / 5 \cdot 10^{22}) \exp[(E_{Cu,i} - E_{Cu,DL}) / kT] \quad (15)$$

Для образцов кремния, содержащих атомов меди, вначале подвергнутых легированию фосфором, а затем имплантации ионов аргона, в случае аддитивности эффективность геттерирования (коэффициент сегрегации) может быть записан в виде

$$K = 1 + (N_p / 5 \cdot 10^{22}) \exp[(E_{Cu,i} - E_{Cu,P}) / kT] + (N_{DL} / 5 \cdot 10^{22}) \exp[(E_{Cu,i} - E_{Cu,DL}) / kT] \quad (16)$$

Повторяя эту процедуру для всех примесей металлов, имеющих в образце, и всех методов геттерирования, можем записать общее выражение для коэффициента сегрегации

$$K = 1 + (1 / N_{Si} \sum_m \sum_n N_n) \exp[(E(m,n) / kT)] \quad (17)$$

где m символ примеси металла, а n - символ метода геттерирования или фаз (областей) с высокой плотностью дефектов, N_{Si} - атомная концентрация кремния, N_n - предэкспоненциальный множитель, связанный со способом геттерирования, а $E(m,n)$ дается выражением

$$E(m,n) = E_{m,i} - E_{m,n} \quad (18)$$

где $E_{m,i}$ и $E_{m,n}$ - энергии активации m примеси металла в кремнии i - типа, а n - означает наличие фаз или областей с высокой плотностью дефектов соответственно. С точки зрения физического смысла $E_{m,i}$ и $E_{m,n}$ характеризуют процесс захвата примесей металлов в области геттерирования. Это могут быть соединения типа AuP или $NiSi_2$ или преципитаты около напряженной области дефекта.

Уравнение (17) имеет очень важное значение для практических приложений к процессу геттерирования. Во - первых, оно указывает, что эффективность геттерирования зависит от параметра $E_{m,n}$, означая, что эффективность геттерирования есть функция способа геттерирования и природы легирующей примеси. Например, диффузия Р может быть менее эффективной при геттерировании меди, чем золота. Оно показывает, что собственное геттерирование не эффективно для атомов золота, но может быть использован для геттерирования меди.

Эффективность геттерирования является также функцией параметра N_n , отнесенное к концентрации Р при его диффузии и к плотности протяженных дефектов при ионной имплантации и собственном геттерировании. Параметр N_n возрастает с температурой при геттерировании посредством диффузии Р, т.к. растворимость Р в кремнии возрастает с ростом температуры. С другой стороны, этот член уменьшается с ростом температуры при ионной имплантации или собственном геттерировании, т.к. при высоких температурах происходит радиационных дефектов (нарушений) или протяженных дефектов.

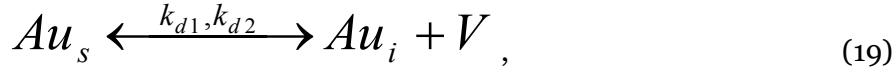
Во-вторых, уравнение (17) показывает, что различные процессы геттерирования являются аддитивными, так что могут быть использованы два или более способов геттерирования с высокой степенью эффективности. Вот почему во многих процессах геттерирования практически не наблюдается собственное геттерирование. Отметим, что описанные выше модели геттерирования в основном являются компиляционным обзором работ [1, 14, 15]. Ниже сосредоточим внимание на описании процессов диффузии и реакций примесей металлов в кремнии, следуя [2-4, 16, 17], с тем, чтобы дать математическое описание механизму геттерирования в рамках "kick-out" процесса (то есть модели собственных междоузельных атомов кремния).

О теории диффузии примесей металлов в кремнии

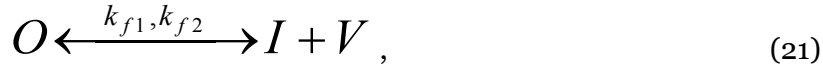
Ранее [3, 4, 17] была предложена простая аналитическая модель геттерирования золота в кремнии, основанная на модели "kick-out" процесса. При этом рассматривался лишь стационарный случай диффузионно-рекомбинационных уравнений и не учитывался диссоциативный механизм диффузии. Ниже с учетом этого процесса излагается общая теория диффузии и геттерирования (т.е различных стадий отжига) атомов золота и ряда

других атомов тяжелых металлов в кремнии на основе теории, развитой в [15,16] и отчасти в [2-4, 8-13, 17].

Следуя [16], выпишем реакции обмена между узельным и междоузельным атомами золота в кремнии с учетом диссоциативного "kick-out" процессов



Здесь V и I - символы вакансий и междоузельных атомов кремния; Au_i и Au_s - символы междоузельных и узельных атомов золота; $k_{d1}, k_{d2}, k_{k1}, k_{k2}$ - соответствующие константы скоростей реакций (19) и (20). Уравнение реакции и рекомбинации френкелевских пар в кремнии имеет вид



где O - символ узла идеальной решетки кремния, а k_{f1}, k_{f2} - соответствующие константы скоростей. В свою очередь для констант скоростей можем записать известные выражения [16]

$$k_{d2} = 4\pi r_{iV} (D_i + D_V) / C_{VO}, \quad (22)$$

$$k_{d1} = k_{d2} C_{iO} C_{VO} / C_{sO}, \quad (23)$$

$$k_{k2} = 4\pi r_{sI} D_i, \quad (24)$$

$$k_{k1} = k_{k2} C_{sO} C_{iO} / C_{iO}, \quad (25)$$

$$k_{f2} = 4\pi r_{iV} (D_I + D_V), \quad (26)$$

$$k_{f1} = k_{f2} C_{iO} C_{VO} \quad (27)$$

Здесь индексы i, s, V и I относятся к междоузельному и узельному атомам золота, вакансиям и собственным междоузельным атомам кремния, C_j и D_i соответственно представляют концентрации и коэффициенты диффузии, C_{jO} - соответствующие концентрации в состоянии термического равновесия, r_{iV}, r_{si} и r_{vi} - расстояния между междоузельным атомом золота и вакансией, между узельным атомом золота и собственным междоузельным атомам кремния, между вакансией и и собственным междоузельным атомам кремния. Для упрощения расчетов обычно полагают эти величины $2,35 \cdot 10^{-8}$ см - ближайшему расстоянию между парами атомов в решетке кремния. Рассмотрим вначале процесс загрязнения кремния атомами примесей металлов при термообработке активной области прибора, т.е. их диффузию.

Фундаментальные диффузионно-рекомбинационные уравнения, соответствующие реакциям (19)-(21) записываются в виде

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -G_s - k_{d1} C_s + k_{d2} C_i C_V + k_{k1} C_i - k_{k2} C_s C_i, \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -G_s - k_{d1}C_s + k_{d2}C_iC_V + k_{k2}C_sC_I - k_{k2}C_sC_i + \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = k_0 + k_{d1}C_s - k_{d2}C_iC_V + k_{f1} - k_{f2}C_VC_I + D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = k_0 + k_{k1}C_i - k_{k2}C_sC_I + k_{f1} - k_{f2}C_VC_I + D_V \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (31)$$

В случае диффузии уравнения (28)-(31) дополняются граничными и начальными условиями вида

$$C_s = C_{s0}, C_i = C_{i0}, C_V = C_{V0}, C_I = C_{I0}, \text{ при } x = 0 \text{ и } t \quad (32)$$

$$C_s = C_i = C_V = C_I = 0, \text{ при } 0 \ll L \text{ и } t > 0 \quad (33)$$

Здесь L - толщина образца кремния.

Величины C_{s0}, D_V, D_I определяются выражениями

$$C_{s0} = 8,15 \cdot 10^{22} \exp(-1,76 / kT), \text{ (см}^{-3}\text{)} \quad (34)$$

$$D_V = 9 \cdot 10^{-5} \exp(-0,18 / kT), \text{ (см}^2 \cdot \text{с}^{-1}\text{)} \quad (35)$$

$$D_{sd} = 1,46 \cdot 10^3 \exp(-5,02 / kT), \text{ (см}^2 \cdot \text{с}^{-1}\text{)} \quad (36)$$

В свою очередь

$$D_I = D_V / 5, C_{i0} = C_{s0} / 100 \quad (37)$$

В нашем случае наиболее важна компонента внутренней диффузии, обязанная междуузельным механизмам, доля которых есть d_{isd} . Поэтому

$$C_{V0} = (1 - d_{isd})C_0D_{sd} / f_VD_V, \quad (38)$$

$$C_{I0} = d_{isd}C_0D_{sd} / f_ID_I, \quad (39)$$

где $C_0 = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число атомов кремния в единице объема, а f_V и f_I – корреляционные факторы для случаев вакансионного и междузельного механизмов, причем $f_V = 0,5$, а $f_I = 0,7273$. Допускается, что C_i достигает C_{i0} за очень малый промежуток времени в процессе внутренней диффузии золота. Это означает, что $C_{i0}D_i \gg \max(C_{V0}D_V, C_{I0}D_I) \cdot (10^3 / C_{i0})$. Здесь принято, что $L = 0,29 \text{ см}$, $d_{isd} = 0,5$, а $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре $D_{sd} = 2,44 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Величины всех остальных постоянных приведены в табл.1 работы [16].

Уравнения конечных разностей были получены из уравнений (28)-(31) по методу Крэнка-Николиса и решены итерационным методом Гаусса-Зайделя. Эти решения для точки $x = L/2$ показаны на рис.1 работы [16] сплошной линией в зависимости от t . Для того, чтобы установить достигают ли равновесия реакции (19)-(21) локальных равновесных состояний на рис.2 работы [16] показаны нормированные значения величин

$C_i C_V / C_S, C_S C_I / C_i, C_V C_I$ в зависимости от температуры. Из рис.1 и 2 работы [16] следует, что концентрация междоузельных атомов золота достигает своих равновесных значений по реакциям (19)-(21) с приближенными значениями величин в локальном равновесном состоянии

$$C_i = C_{i0}, C_V = C_S C_{V0} / C_{S0}, C_I = C_{S0} C_{I0} / C_S \quad (1.40 \text{ а, в, с})$$

Исходя из этих приближенных соотношений в достигнутом равновесном состоянии можем приближенно определить C_S .

Перед этим должны отметить, что уравнения (1.40 в, с) выполняются лишь приближенно и таким образом, например, имеем только очень малое различие между $k_{d1} C_S$ и $k_{d2} C_{i0} C_V$. Это незначительно сказывается на члене $\partial C_S / \partial t$ в уравнении (28). Таким образом, можно не осуществлять подстановку уравнений (1.40 в, с) в уравнения (28) – (31). Из уравнений (28), (30) и (31) имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_S + C_V - C_I) = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (41)$$

Теперь можно подставить (1.40 в, с) в уравнение (41). Если известны начальные условия к уравнениям (41) или величины C_S, C_{SA} в момент $t = t_A$, когда равновесие определяется соотношением (40), то можно получить C_S . Для того, чтобы получить эти величины, попытаемся выразить кривые рис.1 работы [16] аналитически. На рис.1 и 2 работы [16] при очень малых t и $x = L/2$, C_V, C_I можем выразить приблизительно как

$$C_V = C_I = k_{f1} t \quad (42)$$

Это выражение указано символом (1а) на рис.1 работы [16]. Тогда реакция (21) достигает своего локального равновесного состояния, когда приближенно выполняются соотношения

$$C_V = C_I = (C_{V0} C_{I0})^{1/2} \quad (43)$$

В момент времени

$$t_f = (C_{V0} C_{I0})^{1/2} / k_{f1}, \quad (44)$$

Которые указаны на рис.1 и 2 работы [16]. Индекс f ставится для случая френкелевских пар. Уравнение (43) обозначено символом (1в) на рис.1 работы [16].

Как упоминалось выше, $C_{i0} D_i$ было выбрано так, что C_i должна достигать C_{i0} первой. Но C_i в момент времени t_{iL} исходя из диффузии между $x = 0$ и $x = L/2$

$$t_{iL} = L^2 / \pi^2 D_i, \quad (45)$$

Что возможно обязано реакциям (19) и (20) на рис.1 работы [16]. Из рис.2 работы [16] следует, что реакции (19) - (21) достигают локальных равновесных состояний за время $t = 10$ с. После этого, C_i достигает значения C_{i0} . При достижении локальных равновесных состояний по реакциям (19) - (21) может наблюдаться малое различие между $C_V C_I$ и $C_{V0} C_{I0}$,

т.е. член $\partial C_V / \partial t$ может быть опущен в уравнениях (28) – (31). Таким образом, достаточно затруднительно выразить аналитические кривые C_S, C_{iS}, C_V, C_I рис.1 работы [16], а также t_A и C_{SA} . Опуская диффузионные в системе уравнений (28) – (31), получаем обыкновенные дифференциальные уравнения, из которых можно получить величины t_A и C_{SA} .

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = -k_{d1}C_S + k_{d2}C_iC_V + k_{k1}C_i - k_{k2}C_S C_i, \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = k_{d1}C_S - k_{d2}C_iC_V - k_{k1}C_i + k_{k2}C_S C_i + k_{iL}(C_{i0} - C_i), \quad (47)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = k_{d1}C_S - k_{d2}C_iC_V + k_{f1} - k_{k2}C_V C_i + k_{VL}(C_{V0} - C_V), \quad (48)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = k_{k1}C_i - k_{k2}C_S C_i + k_{f1} - k_{f2}C_V C_i + k_{VL}(C_{i0} - C_i),, \quad (49)$$

где

$$k_{iL} = (\pi / L)^2 D_i, \quad (50)$$

$$k_{VL} = (\pi / L)^2 D_V, \quad (51)$$

$$k_{iL} = (\pi / L)^2 D_i, \quad (52)$$

Система уравнений (46)-(49) была решена в работе [16] численным методом с начальными условиями вида

$$C_S = C_V = C_I = C_i = 0 \text{ при } t = 0 \quad (53)$$

Эти решения приведены на рис.3 работы [16] сплошными линиями. Нормированные величины $C_iC_V / C_S, C_S C_I / C_i, C_V C_I$ приведены также рис.4 работы [16]. В уравнениях (48), (49) k_{f1} намного больше $k_{VL}C_{V0}$ и $k_{iL}C_{i0}$. При очень малых t имеем

$$C_V = C_I = k_{f1}t \quad (54)$$

Принимая во внимание уравнение (53), из уравнения (47) следует

$$C_i = k_{iL}C_{i0}t \quad (55)$$

Тогда уравнение (46) упрощается

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = k_{k1}C_i, \quad (56)$$

Подстановка уравнения (55) в (56) дает

$$C_S = k_{k1}k_{iL}C_{i0}t^2 / 2 \quad (57)$$

Решения уравнений (54), (55) и (56) указаны на рис.3 работы [16] символами (3а), (3в) и (3с) соответственно. Реакция (21) достигает своего локального равновесного состояния в момент времени t_{if} , приближенно удовлетворяющее уравнению (44). Уравнение (43) указано символом (3d) на рис.3 работы [16]. Значения времени t_f также указаны на рис.3 этой же работы.

Следующим шагом упрощения уравнения (47) является

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -k_{k1} C_i + k_{k2} C_S C_I + k_{iL} C_{i0}, \quad (58)$$

На рис.3 работы [16] уравнение (58) указано символом (3с) наряду с t_{i0} . Подстановка уравнения (58) в уравнение (56) дает

$$C_S = k_{iL} C_{i0} t, \quad (59)$$

Которое подобно уравнению (55) и указано символом (3f) на рис.3 работы [16]. Время, в момент которого уравнения (57) и (59) совпадают есть

$$t_S = 2 / k_{k1}, \quad (60)$$

Которое указано на рис. 3 работы [16]. Из рис.4 этой же работы видим, что локальные равновесные состояния реакций (19)-(21) устанавливаются за 1 с.

Трудно все-таки выразить полученные выше решения в аналитическом виде и особенно в моменты времени достижения локальных равновесных состояний. Кривые (3) на рис.3 работы [16] аппроксимируются аналитическими выражениями

$$C_S = C_I = k_{iL} C_{i0} t, \quad (61)$$

$$C_V = C_{V0} C_{I0} / k_{iL} C_{i0} t \quad (62)$$

$$C_i = C_{i0} (k_{iL} C_{i0} t)^2 / C_{S0} C_{I0} \quad (63)$$

Момент времени, при котором решения уравнений (55) и (63) имеют одинаковые численные значения дается выражением

$$t_{dk} = (C_{S0} C_{I0} / k_{k1} k_{iL})^{1/2} / C_{i0} \quad (64)$$

и определяется как время достижения локальных равновесных состояний. Реакций (19) и (20). Таким образом, время достижения равенства $C_i = C_{i0}$ в уравнении (63) равняется

$$t_A = (C_{S0} C_{I0})^{1/2} / k_{iL} C_{i0} \quad (65)$$

Подставляя значение $t = t_A$ в уравнение (62), получаем

$$C_{SA} = (C_{S0} C_{I0})^{1/2} \quad (66)$$

Значения t_A и C_{SA} указаны на рис.1,3 и 5 работы [16]. Таким образом, получают значения t_A и C_{SA} , которые выше не были получены.

Кроме того, значения t_A и C_{SA} могут быть получены также следующим образом. Из уравнений (45), (48) и (50) имеем

$$\frac{d}{dt}(C_S + C_V - C_I) = k_{VL}(C_{V0} - C_V) - k_{IL}(C_{I0} - C_I) \quad (67)$$

Подстановка уравнений (1.40 в, с) в уравнение (67) дает

$$\frac{(C_S)^2(C_{S0} + C_{V0}) + (C_{S0})^2 C_{I0}}{C_S(C_{S0} - C_S)(k_{VL}C_{V0}C_S + k_{IL}C_{I0}C_{S0})} dC_S = dt \quad (68)$$

Решение уравнения (68) при условии $C_S = C_{SA}$ и $t = t_A$ имеет вид

$$k_{IL}(t - t_A) = \ln\left(\frac{C_S}{C_{SA}}\right) - \frac{(C_{S0} + C_{I0} + C_{V0})k_{IL}}{k_{VL}C_{V0} + k_{IL}C_{I0}} \ln\left(\frac{C_S - C_{S0}}{C_{SA} - C_{S0}}\right) - \frac{(k_{IL})^2 C_{I0}(C_{S0} + C_{V0}) + (k_{VL}C_{V0})^2}{(k_{VL}C_{V0} + k_{IL}C_{I0})k_{VL}C_{V0}} \cdot \ln\left(\frac{k_{VL}C_{V0}C_S + k_{IL}C_{I0}C_{S0}}{k_{VL}C_{V0}C_{SA} + k_{IL}C_{I0}C_{S0}}\right) \quad (69)$$

Значения C_S в зависимости от t нанесены на рис.3 работы [16] штриховой линией. Значения C_S из уравнений (46)-(49) достигают значений C_{SA} и C_S из уравнения (69) и хорошо согласуются со значением C_S из уравнений (46)-(49).

Учитывая, что $C_V < C_{S0}$, $(C_{S0}C_{I0})^{1/2} < C_S < C_{S0}$ и $k_{VL}C_{V0}C_S < k_{IL}C_{I0}C_{S0}$ в уравнении (68), имеем

$$C_S dC_S = k_{IL}C_{I0}C_{S0} dt \quad (71)$$

Уравнение (71) нанесено штриховой линией на рис.5 работы [16], хорошо согласующееся с уравнением (69).

Далее можно решить приближенно дифференциальное уравнение для процесса внутренней диффузии. Исходя из уравнений (1.40 в,с)-(41) имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_S}{C_{S0}} + \frac{C_{V0}}{C_{S0}} - \frac{C_{I0}}{C_{S0}} \frac{C_{S0}}{C_S} \right) = \frac{d_{Isd} D_{sd} C_0}{C_{S0} L^2} \left[\frac{1 - d_{Isd}}{d_{Isd} f_V} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left(\frac{C_{S0}}{C_S} \right) \right] \quad (72)$$

где

$$\zeta = x/L \quad (73)$$

Уравнение (72) решалось численно с граничными и начальными условиями

$$C_S = C_{S0} \quad \text{при } \zeta = 0 \text{ и } 1, t \geq t_A, \quad (74)$$

$$C_S = C_{SA} \quad \text{при } 0 < \zeta < 1 \text{ и } 1, t \geq t_A, \quad (75)$$

Решение для $\zeta = 0$ нанесено штриховой линией на рис.1 и сплошной линией на рис.5 работы [16]. Из рис.5 видно, что уравнение (69) очень близко к уравнению (72).

4. Процесс отжига и собственное геттерирование примесей металлов в кремнии

Рассмотрим ниже, следуя работе [16], процесс отжига пересыщенного узельного золота в кремнии. Имеются два метода: обычный и непрерывный отжики. При обычном отжиге

постоянная времени отжига намного меньше, чем постоянная для внутренней диффузии. Вследствие этого можно предположить, что обычный отжиг является обратным к процессу внутренней диффузии. Постоянная времени для непрерывного отжига намного больше, чем постоянная для обычного отжига. Таким образом, можно допустить, что непрерывный отжиг также является обратным к процессу внутренней диффузии примесей металлов.

Система уравнений (28)-(31) решалась именно для случая непрерывного отжига. Главное преимущество непрерывного отжига состоит в том, что после проведенного процесса внутренней диффузии образец не вынимается из электропечи, а держится в ней и температура печи вновь восстанавливается до температуры отжига. При этом время процесса внутренней диффузии так велико, что даже значение C_S достигает термического равновесия. Начальные условия к C_S и C_i для процесса отжига даются в этом случае выражениями

$$C_i = C_{ie}, C_V = C_{V0}, C_S = C_{Se}, C_I = C_{Ie}, \text{ при } 0 < x < L \text{ и } t = 0 \quad (76)$$

Здесь индекс e означает состояние термического равновесия при внутренней диффузии в момент начала отжига.

Величина C_S на поверхности образца дается соответствующей величиной в состоянии термического равновесия при температуре отжига 1000 °С, или выражением (32).

Решение уравнений (28)-(31) при $x = L/2$ с краевыми условиями (32) и (76) приведены на рис.6 работы [16] как функции времени сплошной линией, В этих расчетах $L = 0,05$ см. Остальные величины взяты из табл.1 работы [16]. Отмечается, что реакции (19)-(21) достигают своих локальных равновесных состояний за время $t = 10^{-2}$ с при упомянутых краевых условиях вследствие чего можно пользоваться уравнениями (72). Из рис.6 работы [16] видим, что C_i достигает C_{i0} за время $t = 3 \cdot 10^{-2}$ с. Итак, правильнее пользоваться уравнением (72) с момента этого времени. С другой стороны Из рис.6 работы [16] видим, что C_S остается постоянной (начальной) величиной в течение этого времени, т.к. изменение C_S согласно уравнению (28) намного меньше, чем эта начальная величина. В этом случае и состоит главное различие между отжигом и процессом диффузии внутри объема, которое обусловлено краевыми условиями типа (32) и (76) к уравнению (72). Решение этого уравнения при $\zeta = 0,5$ см нанесено на рис.6 работы [16] штриховой линией. Значение C_S , полученное из уравнения (72), хорошо согласуется со значением C_S , полученным из решения системы уравнений (28)-(31). Эффективность собственного геттерирования, описываемого уравнением (72), может быть охарактеризовано таким образом соотношением $\eta_g = S_{Se} / C_{S0}$.

В заключение отметим, что из системы уравнений (28)-(31) трудно видеть какой из факторов оказывает наибольшее влияние на значение C_S . В то же время из уравнения (72) это легко это видеть. Наблюдается вначале, что S_S / C_{S0} есть функция t/L^2 . Это обусловлено тем, что система уравнений (28)-(31) приведена для образца, в котором отсутствуют внутренние источники и стоки вакансий и собственных междоузельных атомов. Хотя C_{V0}/C_{S0} и C_{I0}/C_{S0} в уравнении (72) оказывают небольшое влияние на C_S/C_{S0} , их величины все же приведены в табл.1 работы [16]. Вследствие этого главными факторами, влияющими на C_S , являются $d_{Isd} \cdot D_{Sd}$ и C_{S0} .

В заключение следует добавить вид граничных и начальных условий к уравнению (72): для процесса внутренней диффузии уравнение (72) решалось численно с граничными и начальными условиями

$$C_S = C_{S0} \quad \text{при } \zeta = 0 \text{ и } 1, t \geq t_A, \quad (77)$$

$$C_s = C_{sA} \quad \text{при } 0 < \zeta < 1 \text{ и } 1, t \geq t_A, \quad (78)$$

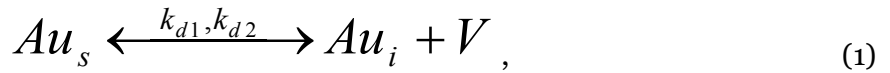
для непрерывного процесса отжига использовали

$$C_s = C_{s0} \quad \text{при } \zeta = 0 \text{ и } 1, t \geq 0, \quad (79)$$

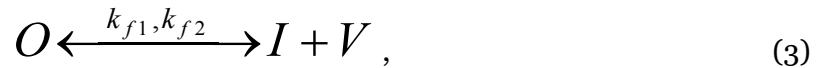
$$C_s = C_{se} \quad \text{при } 0 < \zeta < 1 \text{ и } 1, t = 0, \quad (80)$$

Модифицированная теория геттерирования примесей металлов в кремнии, основанная на модели собственных междоузельных атомов кремния

В этом разделе излагается более общая модель геттерирования атомов золота и ряда других атомов тяжелых металлов в слоях кремния [6] в структурах КНИ. Следуя [6-9], выпишем реакции обмена между узельным и междоузельным атомами золота в кремнии с учетом диссоциативного и «kick-out» процессов



Здесь V и I - символы вакансий и междоузельных атомов кремния; Au_i и Au_s - символы междоузельных и узельных атомов золота; $k_{d1}, k_{d2}, k_{k1}, k_{k2}$ - соответствующие константы скоростей реакций (1) и (2). Уравнение реакции и рекомбинации френкелевских пар в кремнии имеет вид



где O - символ узла идеальной решетки кремния, а k_{f1}, k_{f2} - соответствующие константы скоростей. В свою очередь для констант скоростей можем записать известные выражения [7-9]

$$k_{d2} = 4\pi r_{iV}(D_i + D_V) / C_{VO}, \quad k_{d1} = k_{d2} C_{iO} C_{VO} / C_{sO}, \quad (4)$$

$$k_{k2} = 4\pi r_{sI} D_i, \quad k_{L1} = k_{k2} C_{sO} C_{iO} / C_{iO}, \quad (5)$$

$$k_{f2} = 4\pi r_{iV}(D_i + D_V), \quad k_{f1} = k_{f2} C_{iO} C_{VO} \quad (6)$$

Здесь индексы i, s, V и I относятся к междоузельному и узельному атомам золота, вакансиям и собственным междоузельным атомам кремния, C_j и D_i соответственно представляют концентрации и коэффициенты диффузии, C_{j0} - соответствующие концентрации в состоянии термического равновесия, r_{iV}, r_{si} и r_{Vi} - расстояния между междоузельным атомом золота и вакансией, между узельным атомом золота и собственным междоузельным атомам кремния, между вакансией и собственным междоузельным атомам кремния.

Покажем, что в рамках схемы реакций (1)-(3) можно построить достаточно строгую математическую модель геттерирования примесей металлов в кремнии в структурах КНИ. Рассмотрим процесс, когда геттерирующие свойства обусловлены диффузией фосфора с высокой концентрацией с нерабочей стороны пластины. В этом случае в объеме пластины появляются дополнительные источники и стоки примесей металлов, вакансий и собственных междоузельных атомов кремния. С учетом этого и уравнений (1)-(3) система диффузионно-рекомбинационных уравнений, описывающих процесс геттерирования, имеет вид

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -G_s - k_{d1}C_s + k_{d2}C_iC_V + k_{k1}C_i - k_{k2}C_sC_i, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -G_s - k_{d1}C_s + k_{d2}C_iC_V + k_{k2}C_sC_i - k_{k2}C_sC_i + \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = k_0 + k_{d1}C_s - k_{d2}C_iC_V + k_{f1} - k_{f2}C_VC_I + D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = k_0 + k_{k1}C_i - k_{k2}C_sC_I + k_{f1} - k_{f2}C_VC_I + D_V \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (10)$$

При записи системы уравнений (7)-(10) было сделано предположение о равномерном распределении в объеме пластины (в направлении оси x , перпендикулярной плоскости пластины) геттерирующих участков, легированных фосфором. В этом случае величины G_s (источник C_s) и G_i (сток C_i) на геттерирующем участке являются постоянными величинами. В уравнениях (9) и (10) k_0 - скорость генерации френкелевских пар. Естественно, что при сделанном выше предположении k_0 - также постоянная величина.

В случае геттерирования очень важно задать правильные краевые условия к системе уравнений (7)-(10). В первом приближении полагаем, что в объеме пластины устанавливается локальное термическое равновесие. Тогда можем записать

$$C_s = C_{se}, \quad C_i = C_{ie}, \quad C_V = C_{ve}, \quad C_I = C_{Ie} \quad (11)$$

при $0 < x < L$ и $t = 0$;

$$C_s = C_{s0}, \quad C_i = C_{i0}, \quad C_V = C_{v0}, \quad C_I = C_{I0} \quad (12)$$

при $x = 0, L$ и $t > 0$; здесь L - толщина пластины.

Для высокой эффективности геттерирования необходимо, чтобы $C_{i0} \rightarrow 0$, $C_{s0} \rightarrow 0$, C_{I0} была постоянной величиной, а C_{V0} - минимальной в случае диффузии атомов золота. Это следует из закона действующих масс для реакций (1)-(3) и локальных равновесных значений C_{j0} , полученных в [7,8]

$$C_i = C_{i0}, \quad (13)$$

$$C_V = C_s C_{v0} / C_{s0}, \quad (14)$$

$$C_I = C_{s0} C_{I0} / C_s \quad (15)$$

Расчеты C_s можно значительно упростить, используя преобразования уравнений (7), (9) и (10). Имеем

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_s + C_V - C_I) = -G_s + D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (16)$$

Здесь связь между концентрациями C_j дается выражениями (14) и (15). Подставляя эти выражения в уравнение (16) и используя краевые условия вида (11) и (13), можем решить его.

Отметим, что система уравнений (7)-(10) и уравнение (16) описывают процесс геттерирования (низкотемпературный отжиг), когда процесс определяется диффузией и захватом (стоком) атомов примесей на геттерирующие участки, легированные фосфором. Нетрудно привести уравнение (16) к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_s}{C_{s0}} + \frac{C_{V0}}{C_{s0}} - \frac{C_{I0}}{C_{s0}} \frac{C_{s0}}{C_s} \right) = -G_i + \frac{d_{lsd}}{C_{s0} L^2} \left[\frac{1-d_{lsd}}{d_{lsd} f_V} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left(\frac{C_{s0}}{C_s} \right) \right], \quad (17)$$

где $\zeta = x/L$, $f_V = 0,5$, $f_I = 0,7273$, $d_{lsd} = 0,5$ [6]. Это уравнение может быть решено численно при заданной скорости G_i и краевых условий вида

$$C_s = C_{s0} \quad (19)$$

при $\zeta = 0$ и 1 , $t < t_A$;

$$C_s = C_{sA} \quad (20)$$

при $0 < \zeta < 1$, $t = t_A$.

Высокотемпературный процесс геттерирования и аналитические исследования

Если процесс геттерирования лимитируется захватом атомов золота на геттерирующие участки, легированные фосфором (высокотемпературный отжиг при $t > 1050$ °C), то диффузионные члены в системе уравнений (7)-(10) могут быть опущены и по методу [7] получается система обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{dC_s}{dt} = -G_s - k_{d1} C_s + k_{d2} C_i C_V + k_{k1} C_i - k_{k2} C_s C_i, \quad (21)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = G_s + k_{d1} C_s - k_{d2} C_i C_V + k_{k1} C_i + k_{k2} C_s C_i + k_{IL} (C_{i0} - C_i), \quad (22)$$

$$\frac{dC_V}{dt} = k_0 + k_{d1} C_s - k_{d2} C_i C_V + k_{f1} - k_{f2} C_V C_I + k_{VL} (C_{V0} - C_V), \quad (23)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_0 + k_{k1} C_i - k_{k2} C_s C_I + k_{f1} - k_{f2} C_V C_I + k_{IL} (C_{I0} - C_I), \quad (24)$$

где

$$k_{IL} = (\pi/L)^2 D_i, \quad (25)$$

$$k_{VL} = (\pi / L)^2 D_V, \quad (26)$$

$$k_{IL} = (\pi / L)^2 D_I, \quad (27)$$

Система уравнений (21)-(24) дополняется начальными условиями

$$C_s = C_{se}, \quad C_i = C_{ie}, \quad C_v = C_{ve}, \quad C_I = C_{Ie} \quad (28)$$

при $t = 0$, причем решение системы в аналитическом виде получить невозможно. В связи с этим из (21), (23) и (24) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_s + C_V - C_I) = -G_s + k_{VL}(C_{V0} - C_V) - k_{IL}(C_{I0} - C_I) \quad (29)$$

Подставляя значения C_V и C_I из (15) и (16) в уравнение (28) и проводя несложные преобразования, получаем

$$\frac{(C_s)^2(C_{s0} + C_{V0}) + (C_{s0})^2 C_{I0}}{-G_s C_{s0} C_s^2 + C_s(C_{se} - C_s)(k_{VL} C_{V0} C_s + k_{IL} C_{I0} C_{s0})} dC_s = dt \quad (30)$$

Интегрирование выражения (30) приводит к очень громоздкому выражению, поэтому упростим (30), замечая, что $C_V < C_{s0}$, $(C_{s0} C_{I0})^{1/2} < C_s < C_{s0}$, $k_{VL} C_{V0} C_s < k_{IL} C_{I0} C_s$

В этом случае (30) значительно упрощается

$$\frac{C_s dC_s}{-G_s C_s + k_{IL} C_{I0} C_{s0}} = dt \quad (31)$$

Интегрируя (31) при условии $C_s = C_{se}$ при $t = 0$, получаем

$$G_s t = (C_{se} - C_s) - (k_{IL} / G_s) C_{I0} C_{s0} \ln \frac{C_s - (k_{IL} / G_s) C_{I0} C_{s0}}{C_{se} - (k_{IL} / G_s) C_{I0} C_{s0}} \quad (32)$$

Далее замечаем, что при очень малых скоростях стока атомов примеси золота на геттерирующие участки справедливо неравенство $G_s C_s \gg k_{IL} C_{I0} C_{s0}$. Тогда (31) принимает вид

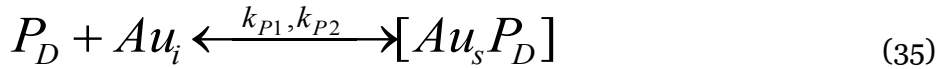
$$dC_s = -G_s dt \quad (33)$$

Решая это уравнение с начальными условиями $C_s = C_{se}$ при $t = 0$, получаем

$$C_s = C_{se} - G_s t \quad (34)$$

Таким образом, зная C_{se} и G_s (лучше всего определенные экспериментальным путем), можно определить время геттерирования t_g из соотношения $C_{sg} = C_{se} - G_s t_g$ и эффективность геттерирования: $\eta_g = C_{se} / C_{sg} = C_{se} / (C_{se} - G_s t_g)$. Величина G_s может быть

оценена расчетным путем. Обозначим символом P_D геттерирующие участки в кремнии, легированные фосфором. Тогда можем записать



Следовательно,

$$G_s = \frac{d[Au_s P_D]}{dt} = k_{P1} C_i C_P - k_{P2} C_{Pi} \quad (36)$$

Если считать процесс захвата междоузельных атомов необратимым процессом, то

$$G_s = k_{P1} C_i C_P \quad (37)$$

С учетом (37) выражение (34) можно записать следующим образом

$$C_s = C_{se} - k_{P1} C_i C_P t \quad (38)$$

Здесь

$$k_{P1} = 4\pi r_{ip} (D_i + D_p) \sim 4\pi r_{ip} D_i \quad (39)$$

Отметим в заключение, что от способов создания участков геттерирования в пластинах кремния в первую очередь зависят краевые условия и вид систем уравнений (7)-(10) и (21)-(24).

Заключение. Отметим на основании рассмотренных выше особенностей процессов геттерирования те вопросы, которые могут быть решены с помощью процессов геттерирования в структурах КНИ. Это: 1) очистка объема слоя кремния в структуре КНИ и границы раздела Si-SiO₂ от примесей тяжелых металлов (возможно от преципитатов металлов, других элементов и загрязнений); 2) Возможная очистка стеклообразных аморфных сплошных слоев и границ разделов «кремний-стекло» от примесей тяжелых металлов и других элементов; 3) постановка проблемы очистки стеклообразных аморфных сплошных слоев и границ разделов «кремний-стекло» от атомов (ионов) щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Cs, Ca, Mg и т.д.), нарушающих вследствие высокой подвижности электрофизические и многие другие свойства структур КНИ со стеклообразными изолирующими слоями изоляторов.

Литература:

1. Kang U., Schroder D.K. // Appl. Phys. 1989. Vol.65, №3. P. 2974.
2. Прокопьев Е.П. О геттерировании и синергетическом подходе в проблеме кремния. М., 1991. 71 с. Деп. в ВИНТИ. №2886-В91.
3. Прокопьев Е.П. и др. Простая модель геттерирования золота в кремнии. Электронная техника. Сер.6. Материалы. 1991. № 8. С.78-80.
4. Прокопьев Е.П. Математическая модель геттерирования примесей металлов в кремнии, основанная на модели собственных атомов. Высокочистые вещества. 1992. № 4. P.47-53.
5. Богданович Б.Ю., Графутин В.И., Калугин В.В., Нестерович А.В., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Чаплыгин Ю.А. Технологии и методы исследования структур КНИ. М.: МИЭТ (ТУ), 2004. 289 с. (см. также <http://www.prokoperp.narod.ru>).

6. Тимошенко С.П., Калугин В.В., Прокопьев Е.П. Исследование технологии очистки поверхности пластин кремния в процессе изготовления структур КНИ и микроэлектронных изделий // Микросистемная техника. 2003. №1. С. 13-22.
7. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Григорьев Д.К., Калугин В.В., Тимошенко А.С. Научные основы технологии структур кремний на изоляторе // Петербургский журнал электроники. 2002. №2. С. 15-28. №3. С. 16-32.
8. Чаплыгин Ю.А., Тимошенко С.П., Светлов-Прокопьев Е.П., Калугин В.В. Геттерирование примесей в структурах КНИ. Тезисы лекций и докладов Третьей Российской школы ученых и молодых специалистов по физике, материаловедению и технологии получения кремния и приборных структур на его основе. «Кремний, Школа-2005». 4 июля – 7 июля 2005 г. Москва: МИСиС, 2005. С. 194, 195.
9. Chaplygin Yu.A., Timoshenkov S.P., Svetlov-Prokop'ev E.P., Kalugin V.V. Gettering of imperfections in SOI structures. International Conference «Micro- and nanoelectronics – 2005». 2005. IC MNE. IC Micro- and nanoelectronics. Book of Abstracts. October 3th-7th, 2005. Moscow, Zvenigorod, Russia. P. 01-52.
10. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Калугин В.В. Геттерирование примесей металлов в структурах кремний на изоляторе. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2005. №4. С. 89-91.
11. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П. Модель геттерирования примесей металлов в структурах кремний на изоляторе. Материаловедение. 2006. №3. С. 2-7.
12. Chaplygin Yu.A., Timoshenkov S.P., Svetlov-Prokop'ev E.P., Kalugin V.V. Gettering of imperfections in SOI structures. International Conference «Micro- and nanoelectronics – 2005». 2005. IC MNE. IC Micro- and nanoelectronics. Book of Abstracts. October 3th-7th, 2005. Moscow, Zvenigorod, Russia. P. 01-52.
13. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П. Модель геттерирования примесей металлов в структурах кремний на изоляторе. Материаловедение. 2006. №3. С. 2-6.
14. Frank W., Gösele U., Mehrer H., Seeger A. Diffusion in Crystalline Solids. New York. Acad. Press. 1984.
15. Tan T.Y., Gösele U. // Appl. Phys. 1985. Vol.A37, №1. P. 1-17.
16. Morooka M., Yoshida M. // Japan J. Appl. Phys. 1989. Vol.28, №3. P. 457-463.
17. Прокопьев Е.П. О диффузии и рекомбинации точечных дефектов в кремнии // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1990. № 4. С. 39-47.

References:

1. Kang U., Schroder D.K. // Appl. Phys. 1989. Vol.65, №3. P.2974.
2. Prokop'ev E.P. O getterirovani i sinergeticheskom podkhode v probleme kremniya. M., 1991. 71 s. Dep. v VINITI. №2886-V91.
3. Prokop'ev E.P. i dr. Prostaya model' getterirovaniya zolota v kremnii. Elektronnaya tekhnika. Ser.6. Materialy. 1991. № 8. S.78-80.
4. Prokop'ev E.P. Matematicheskaya model' getterirovaniya primesei metallov v kremnii, osnovannaya na modeli sobstvennykh atomov. Vysokochistye veshchestva. 1992. № 4. P.47-53.
5. Bogdanovich B.Yu., Grafutin V.I., Kalugin V.V., Nesterovich A.V., Prokop'ev E.P., Timoshenkov S.P., Chaplygin Yu.A. Tekhnologii i metody issledovaniya struktur KNI. M.: MIET (TU), 2004. 289 s. (sm. takzhe <http://www.prokopep.narod.ru>).
6. Timoshenkov S.P., Kalugin V.V., Prokop'ev E.P. Issledovanie tekhnologii ochistki poverkhnosti plastin kremniya v protsesse izgotovleniya struktur KNI i mikroelektronnykh izdelii // Mikrosistemnaya tekhnika. 2003. №1. S. 13-22.
7. Prokop'ev E.P., Timoshenkov S.P., Grigor'ev D.K., Kalugin V.V., Timoshenkov A.S. Nauchnye osnovy tekhnologii struktur kremnii na izolyatore // Peterburgskii zhurnal elektroniki. 2002. №2. S. 15-28. №3. S. 16-32.
8. Chaplygin Yu.A., Timoshenkov S.P., Svetlov-Prokop'ev E.P., Kalugin V.V. Getterirovanie primesei v strukturakh KNI. Tezisy leksii i dokladov Tret'ei Rossiiskoi shkoly uchenykh i molodykh spetsialistov po fizike, materialovedeniyu i tekhnologii polucheniya kremniya i pribornykh struktur na ego osnove. «Kremnii, Shkola-2005». 4 iyulya – 7 iyulya 2005 g. Moskva: MISiS, 2005. S. 194, 195.

9. Chaplygin Yu.A., Timoshenkov S.P., Svetlov-Prokop'ev E.P., Kalugin V.V. Gettering of imperfections in SOI structures. International Conference «Micro- and nanoelectronics – 2005». 2005. IC MNE. IC Micro- and nanoelectronics. Book of Abstracts. October 3th-7th, 2005. Moscow, Zvenigorod, Russia. P. 01-52.
10. Prokop'ev E.P., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V. Getterirovanie primesei metallov v strukturakh kremnii na izolyatore. Oboronnyi kompleks – nauchno-tehnicheskomu progressu Rossii. 2005. №4. S. 89-91.
11. Prokop'ev E.P., Timoshenkov S.P. Model' getterirovaniya primesei metallov v strukturakh kremnii na izolyatore. Materialovedenie. 2006. №3. S. 2-7.
12. Chaplygin Yu.A., Timoshenkov S.P., Svetlov-Prokop'ev E.P., Kalugin V.V. Gettering of imperfections in SOI structures. International Conference «Micro- and nanoelectronics – 2005». 2005. IC MNE. IC Micro- and nanoelectronics. Book of Abstracts. October 3th-7th, 2005. Moscow, Zvenigorod, Russia. P. 01-52.
13. Prokop'ev E.P., Timoshenkov S.P. Model' getterirovaniya primesei metallov v strukturakh kremnii na izolyatore. Materialovedenie. 2006. №3. S. 2-6.
14. Frank W., Gösele U., Mehrer H., Seeger A. Diffusion in Crystalline Solids. New York. Acad. Press. 1984.
15. Tan T.Y., Gösele U. // Appl. Phys. 1985. Vol.A37, №1. P. 1-17.
16. Morooka M., Yoshida M. // Japan J. Appl. Phys. 1989. Vol.28, №3. P. 457-463.
17. Prokop'ev E.P. O diffuzii i rekombinatsii tochechnykh defektov v kremnii // Elektronnaya tekhnika. Ser. 6. Materialy. 1990. № 4. S. 39-47.

УДК 539

Геттерирование и синергетические подходы в проблеме кремния и материалах на основе кремния. Обзор

¹ В.И. Графутин
¹ Е.П. Прокопьев
² С.П. Тимошенко

¹ НИЦ «Курчатовский институт», ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ», Российская Федерация
 E-mail: erprokopiev@mail.ru

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Российская Федерация
 E-mail: spt@chem.miee.ru

Аннотация. Рассмотрена возможность наличия синергетических эффектов при рассмотрении эволюции свойств кремния и материалах на основе кремни, используемых в электронном материаловедении, связанные с появлением в них под влиянием обмена с окружающей средой потоками энергии и вещества некоей новой фазы (аморфной или кристаллической), нарушающих его основные свойства.

Ключевые слова: синергетические эффекты; электронное материаловедение; кремний; обмен потоками энергии; возникновение новой фазы в кремнии и материалах на основе кремния; нарушающей их основные свойства.