

Μικροηλεκτρονική Κατασκευή Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων

2η Εργαστηριακή Άσκηση: Διάχυση Προσμίξεων

Γιώργος Βασιλείου

ΑΜ: 03116062

ΣΗΜΜΥ

Ακ. Έτος 2019 - 2020

Σκοπός

Στόχος τις εργαστηριακής άσκησης είναι η μελέτη της θερμικής διάχυσης για τις ανάγκες της εναπόθεσης προσμίξεων στο υπόστρωμα του πυριτίου. Συγκεκριμένα θα παρουσιαστούν θεωρητικά οι νόμοι *Fick* για την ροή σωματιδίων και πώς αυτοί καθορίζουν τις διαδικασίες θερμικής εναπόθεσης. Στη συνέχεια θα εξετασθούν οι θεωρητικά αναμενόμενες συγκεντρώσεις κατά τα στάδια προαπόθεσης (*predeposition*) - ανακατανομής (*drive in*) των νοθευτών και τέλος, οι θεωρητικές τιμές θα συγκριθούν με δύο προσομοιώσεις των τεχνικών απόθεσης και επίταξης σε υπόστρωμα πυριτίου στο περιβάλλον *Silvaco*.

Θεωρητική Παρουσίαση

Η διάχυση (*diffusion*) των πυρίνων από το εσωτερικό του πυριτίου σε κρυσταλλικές ή μεσοπλεγματικές θέσεις μοντελοποιείται μακροσκοπικά από τους νόμους *Fick* που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Μικροσκοπικά, θεωρούνται τρεις μηχανισμοί διάχυσης στο κρυσταλλικό πλέγμα.

1. *Διάχυση μέσω διακένων*. Άτομα σε πλεγματικές θέσεις του μονοκρυστάλλου καταλαμβάνουν γειτονικές, κενές πλεγματικές θέσεις (ατέλειες *Shottky*), δημιουργώντας ταυτόχρονα μια νέα ατέλεια.
2. *Παρενθετική (Interstitial) Διάχυση*. Κατά την οποία, μεσοπλεγματικά άτομα καταλαμβάνουν διαφορετικές μεσοπλεγματικές θέσεις, μετακινώντας την ατέλεια *Frenkel*.
3. *Διάχυση Παρενθετικότητας (Interstitialcy)*. Σύνθετος μηχανισμός διάχυσης. Μεσοπλεγματικό άτομο ανταλλάσει θέση με πλεγματικό άτομο, το οποίο στην συνέχεια επιστρέφει στην πλεγματική δομή καταλαμβάνοντας την θέση τρίτου ατόμου.

Οι παραπάνω μηχανισμοί επιρρεάζουν σημαντικά την μακροσκοπική μοντελοποίηση του φαινομένου μέσω του συντελεστή διάχυσης του νοθευτή για τη δεδομένη θερμοκρασία αντιδραστηρίου.

Στη συνέχεια, θα θεωρήσουμε διάχυση μέσω διακένων πυριτίου και μακροσκοπικό συντελεστή διάχυσης D σύμφωνα με το πειραματικό μοντέλο (1) .

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_\delta}{RT}\right) \quad (1)$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_δ του υλικού εξαρτάται και από τον επικρατέστερο μηχανισμό διάχυσης στο κρυσταλλικό πλέγμα, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Ο συντελεστής διάχυσης του βορίου στο πυρίτιο έχει προσδιοριστεί πειραματικά.
[1]

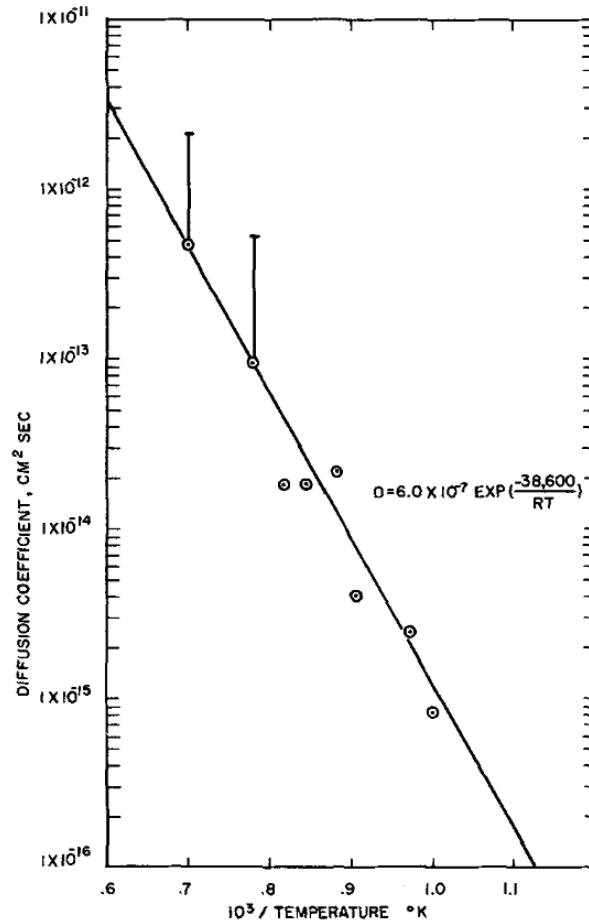


Figure 1: Συντελεστής διάχυσης βορίου συναρτήσει απόλυτης θερμοκρασίας T.

Νόμοι Fick για τη Διάχυση

Οι δύο νόμοι Fick δίνουν μια μακροσκοπική μαθηματική μοντελοποίηση των σχετικών μικροσκοπικών κινήσεων των μηχανισμών διάχυσης, με τον συντελεστή διάχυσης D που περιγράφηκε.

Ο πρώτος νόμος εφράζει την ροή της ύλης J ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, συναρτήσει της κλίσης της συγκέντρωσης κάθετα στο επίπεδο, σε συνθήκες σταθερής κατάστασης (*steady state*).

$$J|_t = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_t + \mu EC \quad (2)$$

Ο δεύτερος νόμος Fick για την διάχυση εκφράζει την δυναμική μεταβολή της συγκέντρωσης κατά την μεταβατική διάχυση (*transient diffusion*) κάθετα σε δεδομένη επιφάνεια.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3)$$

Εξετάζοντας δε την συγκέντρωση προσμίξεων συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του υποστρώματος - σε μια διάσταση - οι δύο εξισώσεις (2) και (3) δίνουν την συνολική διαφορική για τη δυναμική του προβλήματος.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mu E \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ όπου } C = C(x, t).$$

Σε προβλήματα θερμικής διάχυσης όπως η απόθεση προσμίξεων, δεν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο E , και άρα η εξίσωση απλοποιείται.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Απόθεση Προσμίξεων σε Καθαρό Πυρίτιο

Η απόθεση νοθευτών στο Si γίνεται σε φούρνο αδρανούς ατμόσφαιρας σε δύο στάδια. Στο στάδιο της προαπόθεσης (*predeposition - pd*) οι προσμίξεις εναποτίθενται σε σχετικά μικρό βάθος από την επιφάνεια του υποστρώματος και καταλαμβάνουν κυρίως μεσοπλεγματικές θέσεις στον μονοκρύσταλλο. Στη συνέχεια ακολουθεί ένα ή περισσότερα στάδια ανακατονομής των νοθευτών (*drive in stage - di*) κατά τα οποία η εσωτερική θερμική διάχυση διατηρεί τον συνολικό αριθμό των προσμίξεων πρακτικά σταθερό, αλλά τις οδηγεί σε πλεγματικές θέσεις, βαθύτερα στο εσωτερικό του υποστρώματος.

Προαπόθεση

Κατά το στάδιο της προαπόθεσης, τα wafers Si τοποθετούνται σε αντιδραστήρια $800^\circ - 1200^\circ\text{C}$. Το αδρανές περιβάλλον του αντιδραστήριου κατανέμει ομοιογενώς τα άτομα των νοθευτών στην επιφάνεια του Si, σχηματίζοντας έτσι τις οριακές συνθήκες του προβλήματος *predeposition - pd*.

$$C(x, t)|_{x=0} = C_s \text{ και } C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

Οι παραπάνω συνθήκες, με την αρχική συνθήκη $C(x, t)|_{t=0} = 0$ οδηγούν την Εξίσωση (4) στην λύση:

$$C(x, t) = C_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)_{pd}}}\right) \quad (5)$$

στην οποία ο δείκτης pd υποδεικνύει και η συνάρτηση $erfc$ την Συμπληρωματική Συνάρτηση Σφάλματος (Complementary Error Function). Πίνακας με τιμές της $erfc$ παρατίθεται στο Παράρτημα Α.

Ο συνολικός αριθμός των προσμίξεων που εισάγεται στο υπόστρωμα κατά την διαδικασία αυτή είναι Q .

$$\begin{aligned} Q_{pd} &= \int_0^\infty C(x, t) dx = \int_0^\infty C_s erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)_{pd}}}\right) \\ &= 2C_s \sqrt{\frac{(Dt)_{pd}}{\pi}} \end{aligned}$$

Ανακατανομή των Προσμίξεων

Τη διαδικασία της προαπόθεσης ακολουθεί δεύτερο στάδιο θερμικής διάχυσης των νοθευτών, με σκοπό την μείωση της επιδερμικής συγκέντρωσης και οδήγηση των προσμίξεων σε μεγαλύτερο βάθος υποστρώματος.

Στο στάδιο αυτό, δεν υπάρχει είσοδος ατόμων από το περιβάλλον του αντιδραστηρίου και άρα ο συνολικός αριθμός δοτών παραμένει σταθερός και ίσος με Q . Επιπλέον, το βάθος εισχώρησης που έχει επιτευχθεί κατά την διάρκεια της προαπόθεσης είναι αμελητέο συγκριτικά με αυτό που επιτυγχάνεται στο drive-in, γεγονός που επιτρέπει την θεώρηση της χρονιστικής κατανομής των προσμίξεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οδηγούμαστε έτσι στις οριακές συνθήκες που πλαισιώνουν το πρόβλημα της ανακατανομής.

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \text{ και } C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

Με τα παραπάνω, η συγκέντρωση δοτών που προκύπτει είναι:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi(Dt)_{di}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4(Dt)_{di}}\right) \quad (6)$$

1η Πειραματική Άσκηση - Διάρκεια 1h

Στην πρώτη προσομοίωση γίνεται προαπόθεση Βορίου σε υπόστρωμα καθαρού Si. Η θερμοκρασία του φούρνου είναι 1000°C για χρόνο αντίδρασης 1h. Η συγκέντρωση των δοτών στην επιφάνεια είναι σταθερή και ίση με $C_s = 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Από τα στοιχεία της εισαγωγής, στο Σχήμα 1 βρίσκουμε για την θερμοκρασία της αντίδρασης, συντελεστή διάχυσης $D = 9 \cdot 10^{-14}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Έτσι υπολογίζεται, σε διαστάσεις μήκους:

$$\sqrt{(Dt)_{pd}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-14}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 3600\text{s}} = 1.8 \cdot 10^{-5}\text{cm} = 0.18\mu\text{m}$$

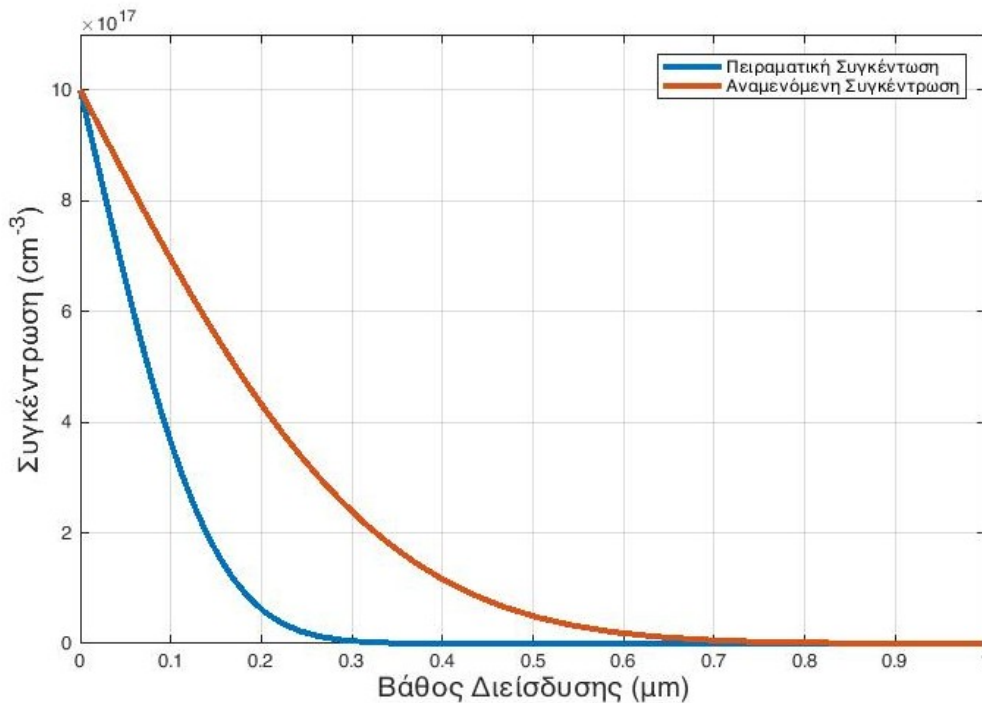


Figure 2: Συγκέντρωση B στο Si κατά την Προαπόθεση

Στο Σχήμα (2) φαίνεται σαφώς η επιδερμική συγκέντρωση των προσμίξεων όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως. Επιπλέον συγκρίνοντας τις πειραματικές με τις θεωρητικές τιμές φαίνεται ότι η συγκέντρωση των δοτών είναι μικρότερη, και άρα η πραγματική διάχυση είναι πιο αργή από το αναμενόμενο. Ισοδύναμα, ο δείκτης διάχυσης που προέκυψε από το μοντέλο (1) είναι μεγαλύτερος του πραγματικού.

Από την ολοκλήρωση στον χώρο των παραπάνω καμπυλών προκύπτει ο συνολικός

αριθμός ατόμων B που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα.

$$Q = \int_0^\infty C(x, t) dx \Rightarrow Q_{expected} = 17.646 \times 10^{18} \text{ και } Q_{data} = 10.678 \times 10^{18} \text{ άτομα}$$

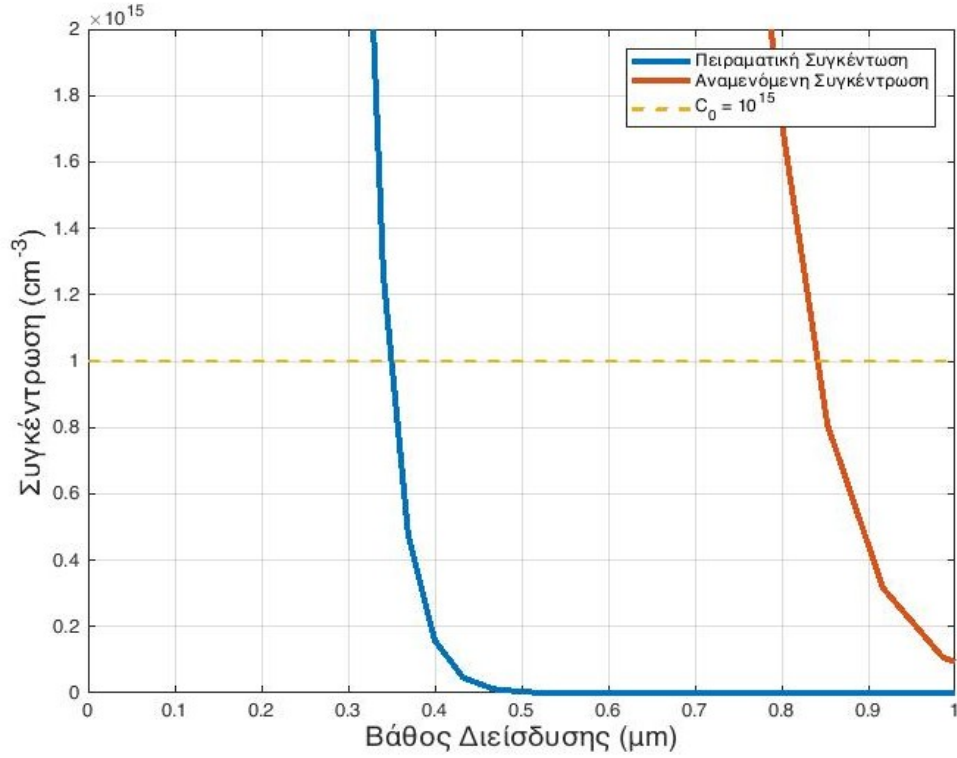


Figure 3: Συγκέντρωση B στο Si κατά την Προαπόθεση, ίση με C_0

Επιπλέον, από το σχήμα παρατηρούνται το θεωρητικό και πειραματικό βάθος από την επιφάνεια του υποστρώματος x_j στο οποίο η συγκέντρωση B είναι 10^{15} cm^{-3} .

$$x_{j,expected} \approx 0.82 \mu\text{m} \text{ και } x_{j,data} = 0.346 \mu\text{m}$$

Τέλος παραθέτουμε τις εφαιπόμενες των καμπυλών συγκεντρώσεων στα ανωτέρω σημεία ενδιαφέροντος.

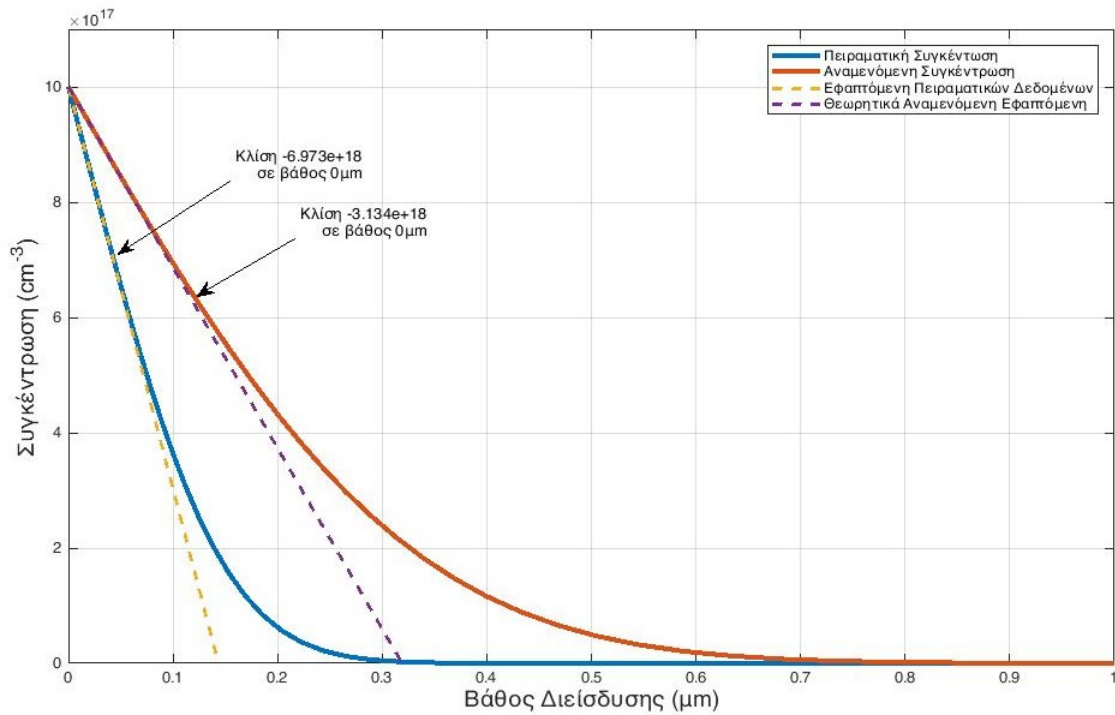


Figure 4: Εφαπτόμενες στο $x_0 = 0 \mu m$

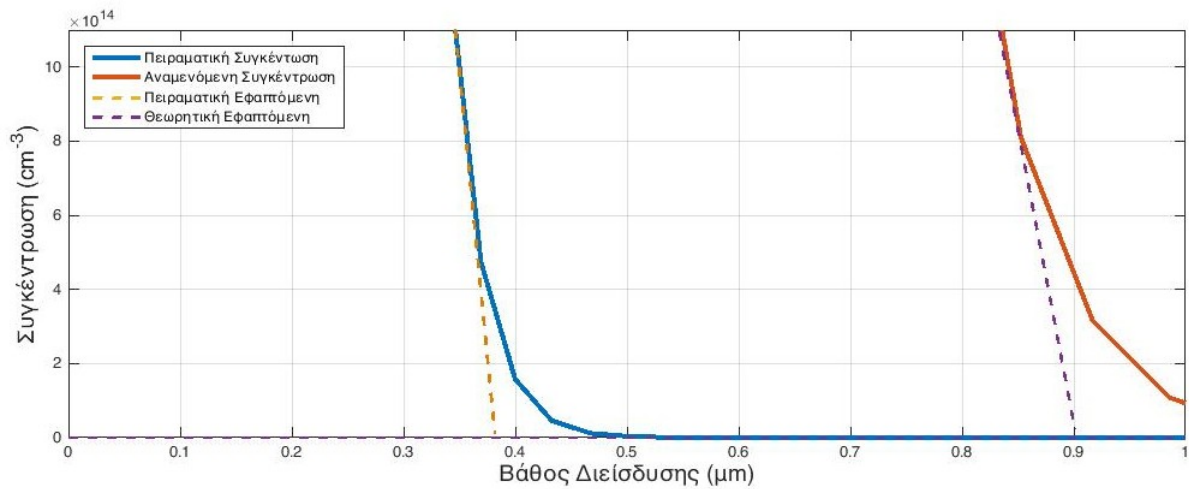


Figure 5: Εφαπτόμενες στο x_1

1η Πειραματική Άσκηση - Διάρκεια 0.5h

Η προηγούμενη προσομοίωση εναπόθεσης επαναλαμβάνεται για χρόνο αντίδρασης 0.5h. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και αρχικής συγκέντρωσης δοτών, παραμένουν

σταθερές. Η συγκέντρωση φορέων στην νέα αντίδραση έχει μειωθεί λόγω της μειωμένης πλέον σταθεράς $\sqrt{(Dt)_{pd}}$. Υπολογίζουμε για αυτήν την εναπόθεση

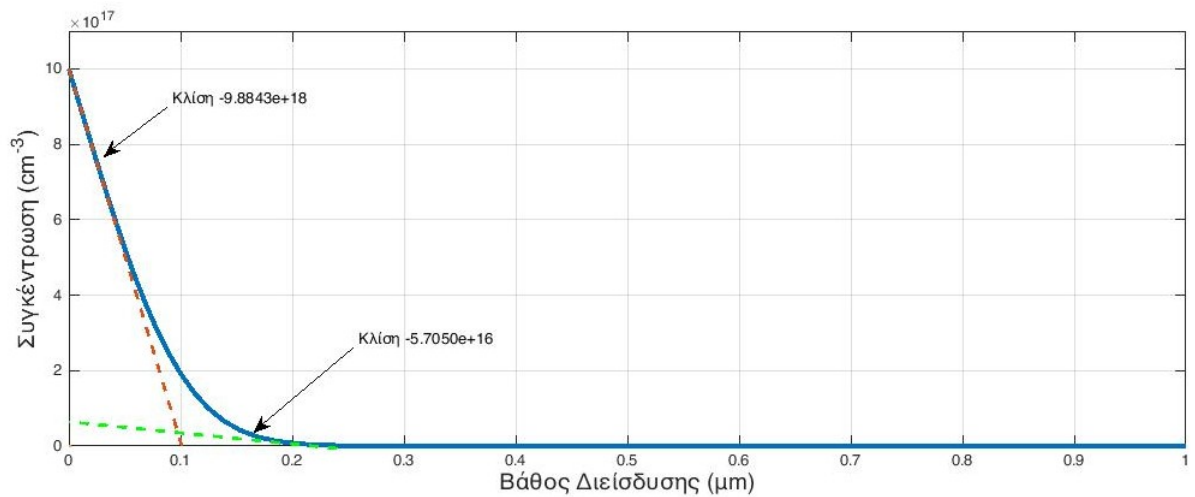
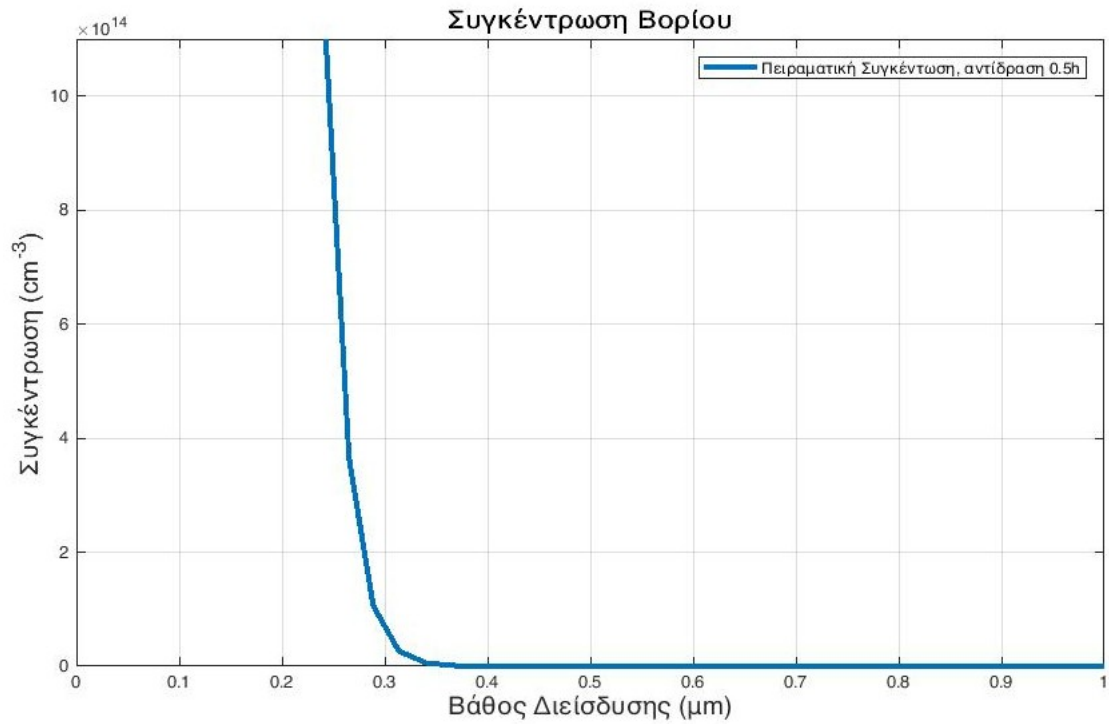


Figure 6: Εφαπτόμενες Μέτρησης σε 2 Σημεία

$$Q = \int_0^\infty C(x, t) dx = 8.41 \times 10^{18} \text{ άτομα και εναπόθεση B συγκέντρωσης } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

σε βάθος $0.244\mu m$ από την επιφάνεια του υποστρώματος. Επιπρόσθετα, βρίσκουμε τις εφαπτόμενες της ανωτέρω καμπύλης στα σημεία ενδιαφέροντος $x_0 = 0\mu m$ και $x_1 = 0.244\mu m$.

2η Πειραματική Άσκηση

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της εναπόθεσης ατόμων B σε n-τύπου υπόστρωμα πυριτίου, αρχικής συγκέντρωσης $N_D = 10^{16} \text{cm}^{-3}$, προς τον σχηματισμό επαφής p-n.

Σε πρώτη φάση γίνεται προσπόθεση προσμίξεων με πηγή σταθερής συγκέντρωσης $C_s = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ στην επιφάνεια του υποστρώματος n-Si. Παρατίθεται το προφίλ διάχυσης όπως προκύπτει από το περιβάλλον *SILVACO* για τις δύο αντιδράσεις:

1. Χρόνος αντίδρασης 1h σε θερμοκρασία 1000°C . Εικόνα (7).
2. Χρόνος αντίδρασης 2h σε θερμοκρασία 1200°C . Εικόνα (8).

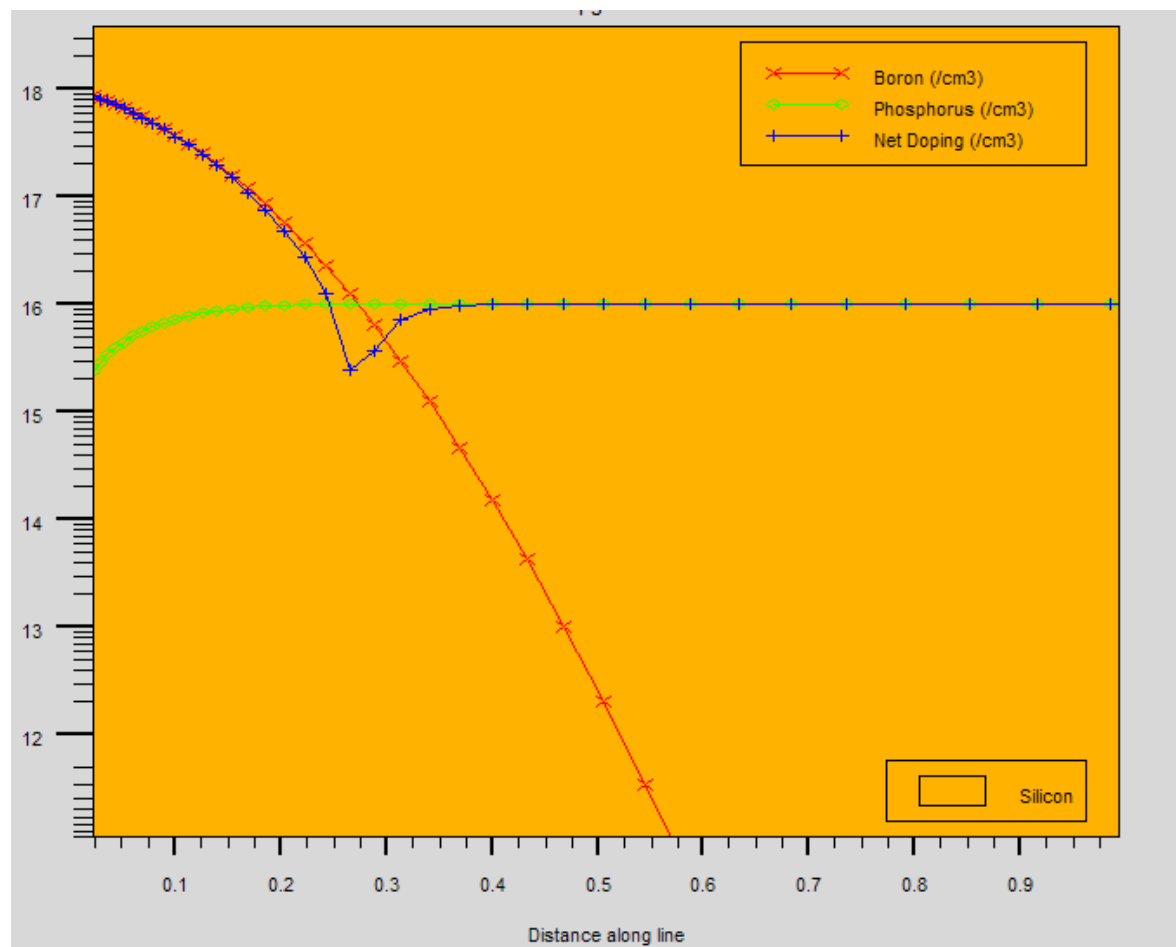


Figure 7: Σχηματισμός Επαφής κατά την Αντίδραση (1)

Παρατηρούμε στο προφίλ διάχυσης της Εικόνας (7) - 1h στους 1000°C - η επαφή βρίσκεται σε βάθος $x_1 = 0.268 \mu\text{m}$, ενώ στο προφίλ της Εικόνας (8) - 2h στους

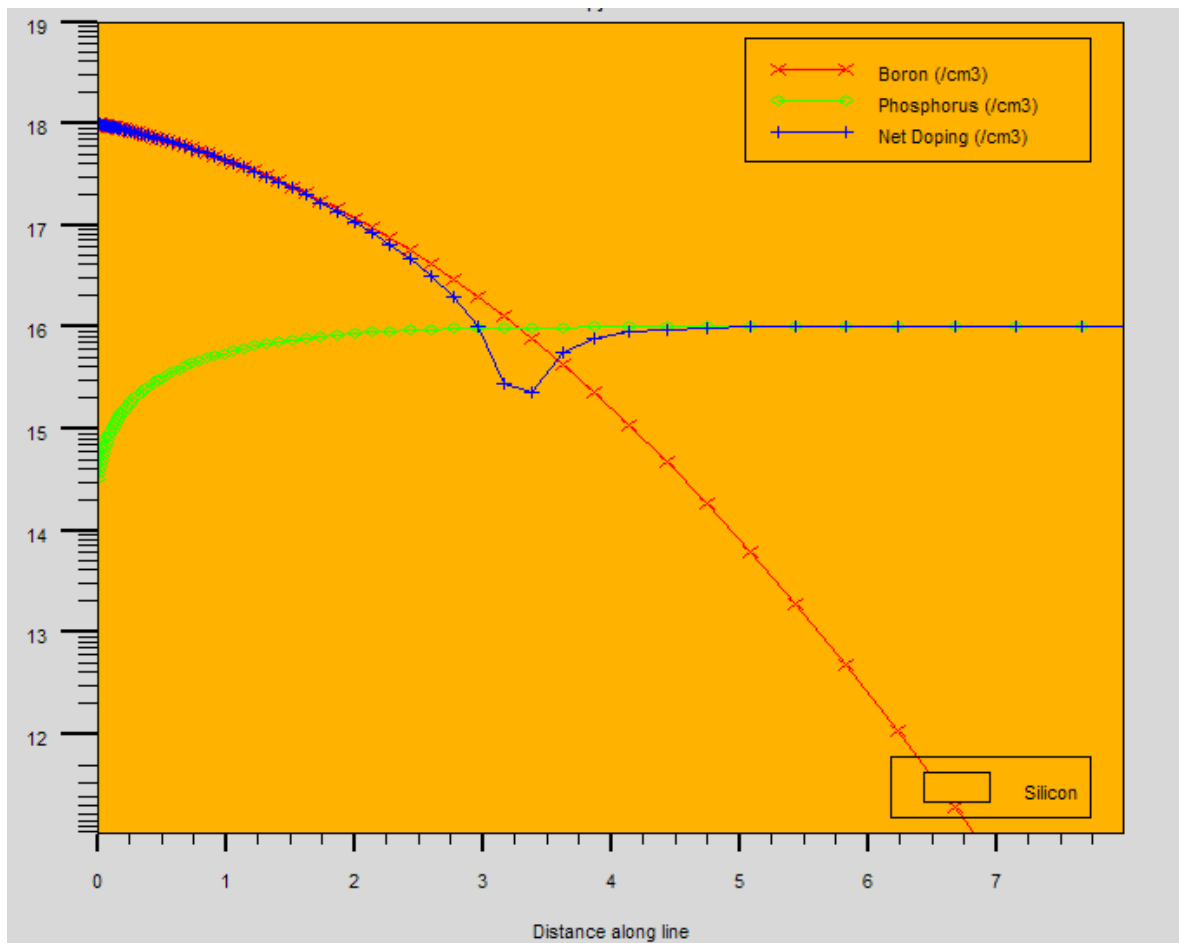


Figure 8: Σχηματισμός Επαφής κατά την Αντίδραση (2)

1200°C - η αντίστοιχη επαφή έχει σχηματιστεί σε βάθος $x_2 = 3.26\mu m$. Λόγω του αυξημένου χρόνου αντίδρασης και επιπλέον της αύξησης της θερμοκρασίας κατά την δεύτερη προαπόθεση αυξάνεται ο συντελεστής $\sqrt{(Dt)_{pd}}$ και άρα κατά συνέπεια το βάθος της εναπόθεσης B. Για αυτόν τον λόγο, το βάθος της επαφής x_2 είναι σημαντικά μεγαλύτερο της x_1 .

Την προηγούμενη αντίδραση προαπόθεσης όπως περιγράφεται στο (1) - 1h στους 1000°C - ακολουθεί δεύτερο βήμα ανακατανομής των προσμίξεων προς την οδήγηση τους στο εσωτερικό του υποστρώματος (drive-in stage). Το στάδιο drive-in προσομοιώνεται για ίδιους χρόνους αντίδρασης σε:

1. Θερμοκρασία αντιδραστήριου 1000°C,
2. Θερμοκρασία αντιδραστήριου 1100°C και
3. Θερμοκρασία αντιδραστήριου 1200°C.

Ακολουθούν τα προφίλ συγκεντρώσεων μετά το πέρας των αντιδράσεων.

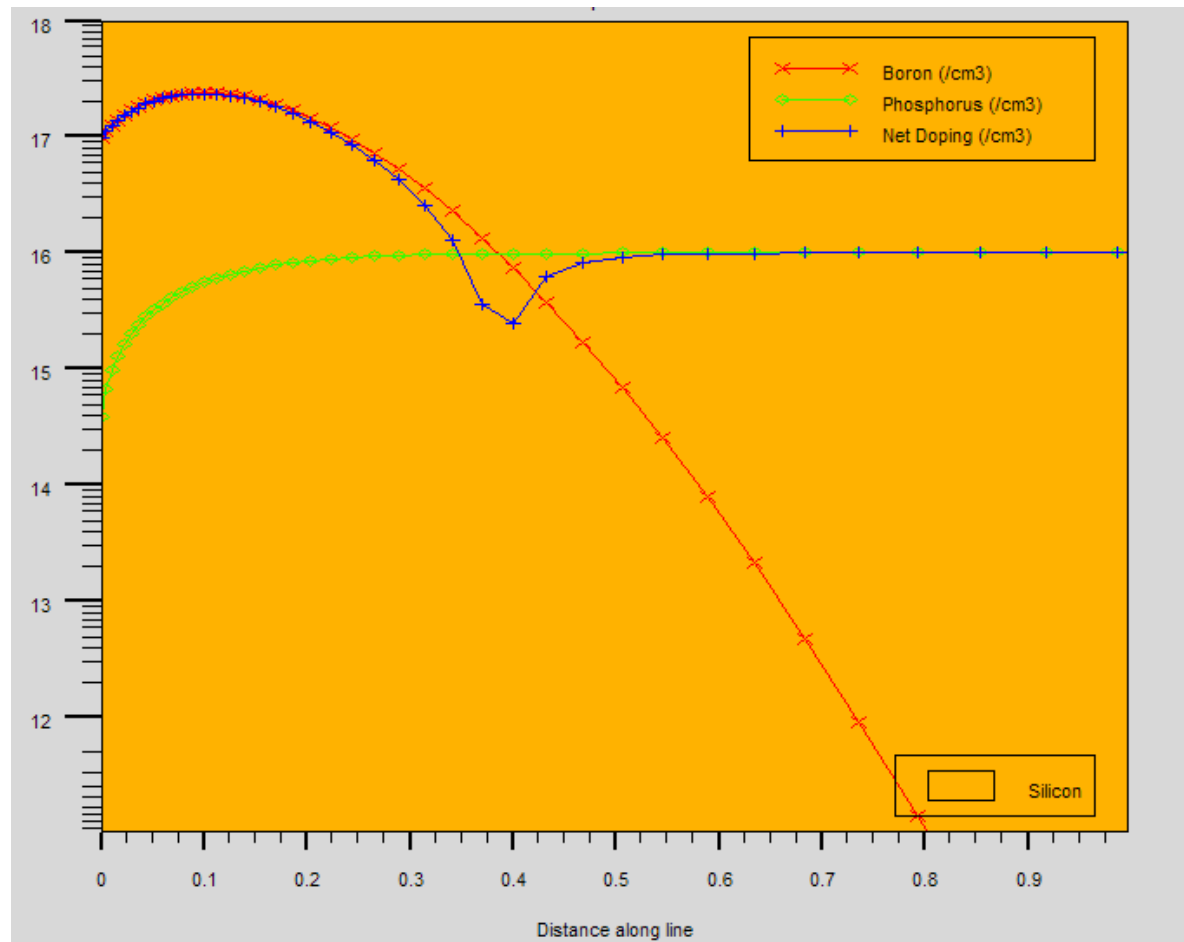


Figure 9: Drive-in Προσμίξεων στους 1000°C.

Όπως είναι αναμενόμενο, η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήριου, οδηγεί τους φορείς βαθύτερα στο εσωτερικό του υποστρώματος, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της επαφής p-n. Το παραπάνω επιβεβαιώνεται από τα Σχήματα (9), (10), (11) καθώς και τον πίνακα συνολικών αποτελεσμάτων. Επιπλέον όμως, αξίζει να σημειωθεί ότι το στάδιο drive-in έχει και ως αποτέλεσμα την ομογενοποίηση της συγκέντρωσης B, γεγονός που παρατηρείται με την μείωση της μέγιστης συγκέντρωσης, και μετατόπιση της θέσης της, σε αναλογία με την αύξηση της θερμοκρασίας.

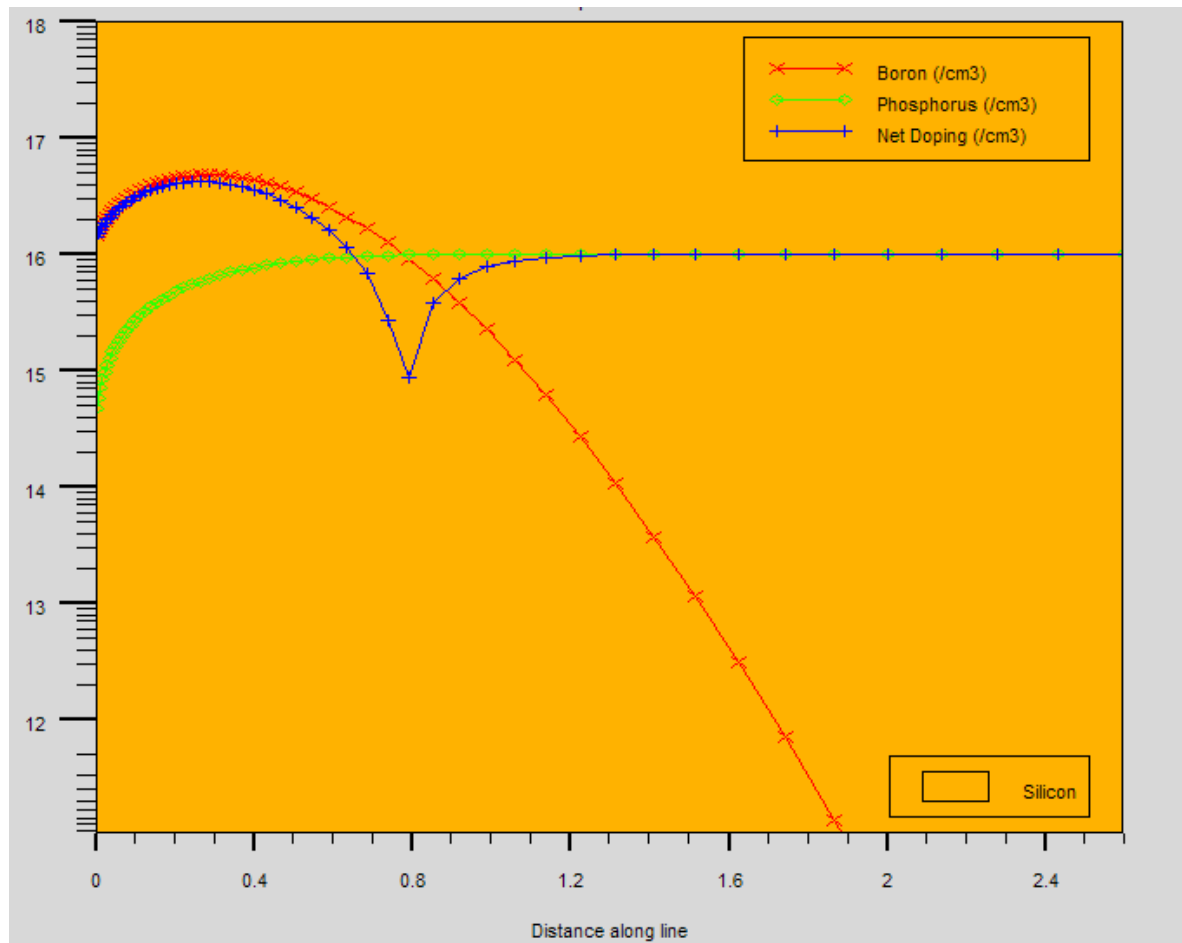


Figure 10: Drive-in Προσιμίζεων στους 1100°C.

Αποτέλεσματα Προσομοίωσης Drive-In			
Θερμοκρασία (C)	Βάθος Επαφής (μm)	Μέγιστη Συγκέντρωση B (cm^{-3})	Βάθος Μέγ. Συγκ. B (μm)
1000	0.383	1e17.4	0.088
1100	0.78	1e16	0.36
1200	1.382	1e15.9	0.776

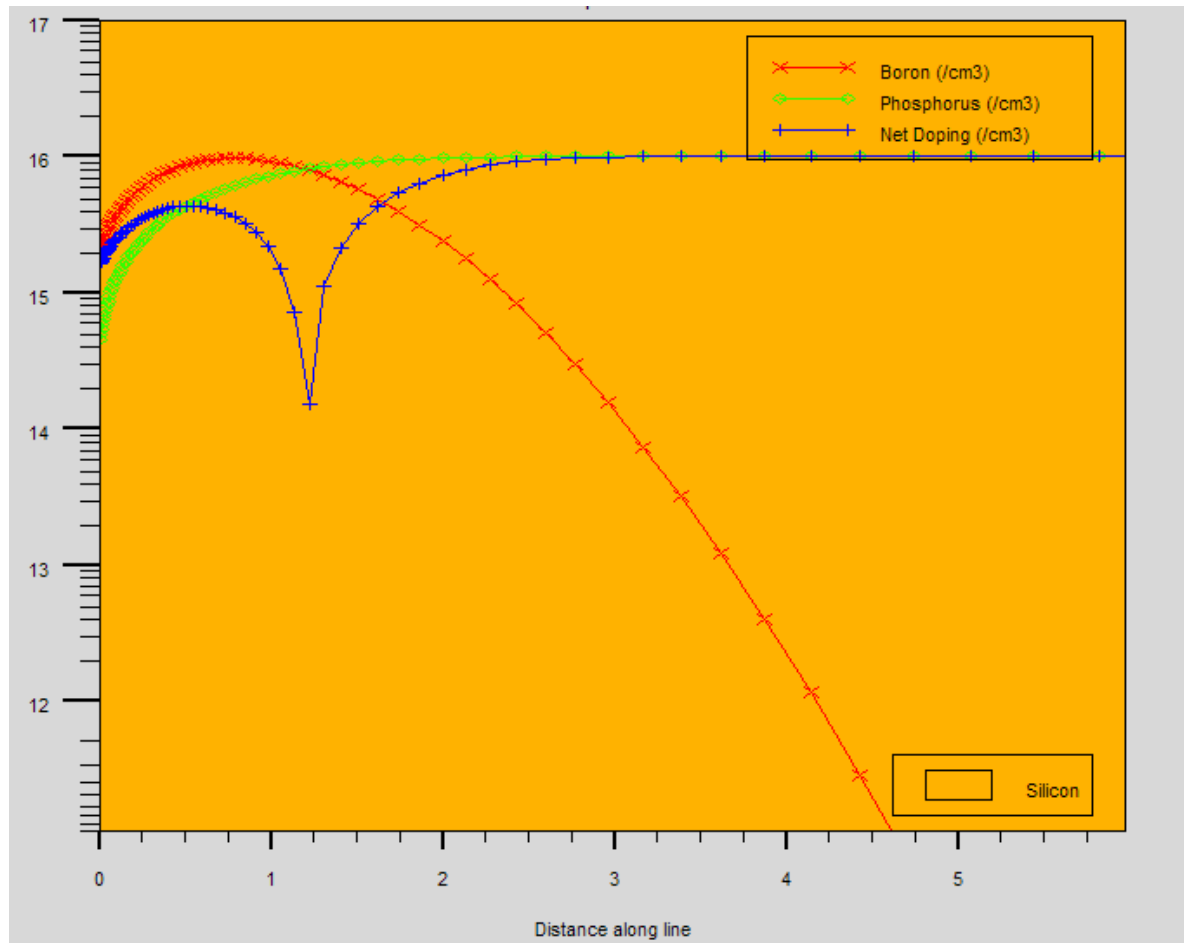


Figure 11: Drive-in Προσμίξεων στους 1200°C.

A Συμπληρωματική Συνάρτηση Σφάλματος

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

Τιμές της Συμπληρωματικής Συνάρτησης Σφάλματος

x	Hundredths digit of x									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	1.00000	0.98872	0.97744	0.96616	0.95489	0.94363	0.93238	0.92114	0.90992	0.89872
0.1	0.88754	0.87638	0.86524	0.85413	0.84305	0.83200	0.82099	0.81001	0.79906	0.78816
0.2	0.77730	0.76648	0.75570	0.74498	0.73430	0.72367	0.71310	0.70258	0.69212	0.68172
0.3	0.67137	0.66109	0.65087	0.64072	0.63064	0.62062	0.61067	0.60079	0.59099	0.58126
0.4	0.57161	0.56203	0.55253	0.54311	0.53377	0.52452	0.51534	0.50625	0.49725	0.48833
0.5	0.47950	0.47076	0.46210	0.45354	0.44506	0.43668	0.42838	0.42018	0.41208	0.40406
0.6	0.39614	0.38832	0.38059	0.37295	0.36541	0.35797	0.35062	0.34337	0.33622	0.32916
0.7	0.32220	0.31533	0.30857	0.30190	0.29532	0.28884	0.28246	0.27618	0.26999	0.26390
0.8	0.25790	0.25200	0.24619	0.24048	0.23486	0.22933	0.22390	0.21856	0.21331	0.20816
0.9	0.20309	0.19812	0.19323	0.18844	0.18373	0.17911	0.17458	0.17013	0.16577	0.16149
1.0	0.15730	0.15319	0.14916	0.14522	0.14135	0.13756	0.13386	0.13023	0.12667	0.12320
1.1	0.11979	0.11647	0.11321	0.11003	0.10692	0.10388	0.10090	0.09800	0.09516	0.09239
1.2	0.08969	0.08704	0.08447	0.08195	0.07949	0.07710	0.07476	0.07249	0.07027	0.06810
1.3	0.06599	0.06394	0.06193	0.05998	0.05809	0.05624	0.05444	0.05269	0.05098	0.04933
1.4	0.04771	0.04615	0.04462	0.04314	0.04170	0.04030	0.03895	0.03763	0.03635	0.03510
1.5	0.03389	0.03272	0.03159	0.03048	0.02941	0.02838	0.02737	0.02640	0.02545	0.02454
1.6	0.02365	0.02279	0.02196	0.02116	0.02038	0.01962	0.01890	0.01819	0.01751	0.01685
1.7	0.01621	0.01559	0.01500	0.01442	0.01387	0.01333	0.01281	0.01231	0.01183	0.01136
1.8	0.01091	0.01048	0.01006	0.00965	0.00926	0.00889	0.00853	0.00818	0.00784	0.00752
1.9	0.00721	0.00691	0.00662	0.00634	0.00608	0.00582	0.00557	0.00534	0.00511	0.00489
2.0	0.00468	0.00448	0.00428	0.00409	0.00391	0.00374	0.00358	0.00342	0.00327	0.00312
2.1	0.00298	0.00285	0.00272	0.00259	0.00247	0.00236	0.00225	0.00215	0.00205	0.00195
2.2	0.00186	0.00178	0.00169	0.00161	0.00154	0.00146	0.00139	0.00133	0.00126	0.00120
2.3	0.00114	0.00109	0.00103	0.00098	0.00094	0.00089	0.00085	0.00080	0.00076	0.00072
2.4	0.00069	0.00065	0.00062	0.00059	0.00056	0.00053	0.00050	0.00048	0.00045	0.00043
2.5	0.00041	0.00039	0.00037	0.00035	0.00033	0.00031	0.00029	0.00028	0.00026	0.00025
2.6	0.00024	0.00022	0.00021	0.00020	0.00019	0.00018	0.00017	0.00016	0.00015	0.00014
2.7	0.00013	0.00013	0.00012	0.00011	0.00011	0.00010	0.00009	0.00009	0.00008	0.00008
2.8	0.00008	0.00007	0.00007	0.00006	0.00006	0.00006	0.00005	0.00005	0.00005	0.00004
2.9	0.00004	0.00004	0.00004	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00002
3.0	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00001	0.00001	0.00001
3.1	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
3.2	0.00001	0.00001	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

References

- [1] K.M. Whittle G.L. Vick. “Solid Solubility and Diffusion Coefficients of Boron in Silicon”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 116.8 (), pp. 1142–1144. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2412239>.