

## DYFUZJA NIKLU W PROCESIE WZROSTU KRZEMOWYCH WARSTW EPITAKSJALNYCH

Dariusz Plewa <sup>1)</sup>, Roman Kozłowski <sup>2)</sup>, Paweł Kamiński <sup>2)</sup>

W pracy opisano zjawiska związane z dyfuzją niklu podczas nanoszenia krzemowych warstw epitaksjalnych. Zakładając, że źródło dyfuzji metalu jest w kształcie paska znajdującego się na tylnej powierzchni płytki podłożowej, obliczono rozkład koncentracji Ni w płaszczyźnie prostopadłej do linii źródła. Obliczony rozkład koncentracji Ni porównano z rozkładem koncentracji głębokich centrów defektowych wyznaczonym za pomocą niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (DLTS).

### WSTĘP

Rozwój technologii dynamicznych pamięci RAM jest ściśle związany ze zmniejszeniem wymiarów elementów układów scalonych poniżej 0,5  $\mu\text{m}$ . Przy submikronowych wymiarach elementów, szczególnego znaczenia nabiera kontrola zanieczyszczeń metalicznych, takich jak : Cu, Ni, Fe i Cr w zakresie koncentracji  $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Metale te tworzą bowiem wieloładunkowe centra defektowe, wprowadzające głębokie poziomy energetyczne do przerwy zabronionej, i powodujące wzrost prądu generacji w obszarach zubożonych oraz zmniejszenie napięcia przebicia tlenku bramkowego [1,2]. Osadzanie warstw epitaksjalnych Si metodą CVD jest jedną z głównych operacji w cyklu wytwarzania układów scalonych VLSI. Tak więc, wykrywanie zanieczyszczeń metalicznych w warstwach epitaksjalnych może w znacznym stopniu zapobiec nie kontrolowanemu spadkowi uzysku tych układów [2].

W niniejszej pracy przedstawiono matematyczny model dyfuzji niklu w płytce krzemowej, będący rozwiązaniem drugiego prawa Ficka. Model ten pozwala na określenie koncentracji Ni w warstwie epitaksjalnej w funkcji odległości od źródła metalu. Wyniki obliczeń przeprowadzonych w oparciu o przedstawiony model skorelowano z wyznaczonymi metodą DLTS rozkładami koncentracji głębokich centrów defektowych, powstałych w warstwach epitaksjalnych w wyniku zanieczyszczenia podłoża niklem.

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Elektronowej  
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

<sup>2)</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa



## MODEL DYFUZJI Ni W PROCESIE WZROSTU EPITAKSJALNEGO

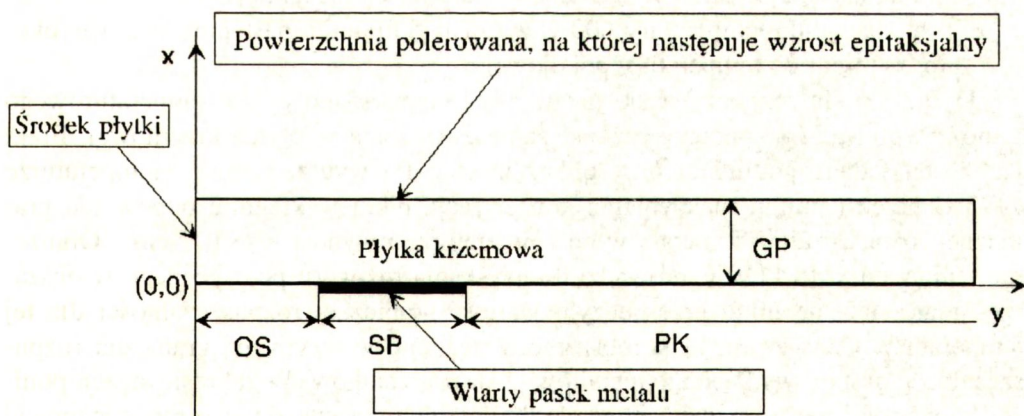
Podczas wzrostu epitaksjalnego płytka krzemowa podlega wysokotemperaturowej obróbce termicznej wywołującej dyfuzję zanieczyszczeń metalicznych. Do wyznaczenia rozkładu koncentracji niklu z naniesioną warstwą epitaksjalną zastosowano numeryczne rozwiązanie drugiego prawa Ficka

$$\frac{dN}{dt} = D\nabla^2 N, \quad (1)$$

w którym  $N=f(x, y, z, t)$  jest koncentracją Ni,  $t$  - czasem, zaś  $D$  - współczynnikiem dyfuzji Ni. Przyjęto następujące założenia [3]:

- źródło metalu jest w kształcie paska, znajdującego się na tylnej powierzchni płytki podłożowej,
- koncentracja niklu w płytce na styku ze źródłem jest stała i równa maksymalnej rozpuszczalności Ni w Si,
- dominującym mechanizmem dyfuzji niklu w krzemie jest mechanizm międzywęzłowy,
- można zaniedbać dyfuzję powierzchniową atomów Ni,
- nie można wyróżnić uprzywilejowanych kierunków dyfuzji,
- wartość współczynnika dyfuzji Ni w Si nie zależy od koncentracji Ni,
- nie występuje ucieczka atomów metalu z płytki.

Powyższe założenia pozwalają na zastosowanie dwuwymiarowego układu współrzędnych do matematycznego opisu procesu dyfuzji. Układ geometryczny zastosowany do wyznaczania koncentracji Ni w płaszczyźnie prostopadłej do paska metalu przedstawiono na Rys. 1.



**Rys. 1.** Układ geometryczny zastosowany do analizy procesu dyfuzji Ni ze źródła o stałej wydajności. OS - odległość brzegu paska metalu od środka płytki, SP - szerokość paska, PK - odległość brzegu paska metalu od krawędzi płytki, GP - grubość płytki.



Należy znaleźć rozkład koncentracji niklu  $N = f(x, y, t)$  w dowolnej chwili czasu  $t$ , w obszarze płytki przedstawionym na Rys. 1, po wysokotemperaturowej dyfuzji. W tym celu zastosowano metodę siatek [4] z odpowiednimi warunkami początkowymi i brzegowymi i utworzono przestrzenno-czasowy układ współrzędnych  $\{x_i, y_m, t_j\}$ . Rozpatrywany obszar płytki przybliżono siatką kwadratową:

$$x=ih, \quad i=0, 1, 2, \dots r \quad (2)$$

$$y=mh, \quad m=0, 1, 2, \dots s \quad (3)$$

$$t=jk, \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

gdzie odstępem wzdłuż osi  $x$  i  $y$  jest  $h = GP/n$  ( $n$  całkowite) oraz odstępem wzdłuż osi  $t$  jest  $k = \gamma h^2$  ( $\gamma$  - stała). Zastępując drugie równanie różniczkowe Ficka równaniem różnicowym, koncentrację atomów niklu dla kolejnych punktów czasu  $t_j, t_{j+1}$  w poszczególnych węzłach siatki wyznaczono z równania

$$N_{i,m,j+1} = g (N_{i-1,m,j} + N_{i,m-1,j} + N_{i+1,m,j} + N_{i,m+1,j}) + (1-4g) N_{i,m,j} \quad (5)$$

Można wykazać [5], że najmniejszy błąd przy zastąpieniu równania różniczkowego równaniem różnicowym popełniany jest dla wartości  $\gamma = 1/12$ , którą przyjęto do obliczeń numerycznych.

Proces temperaturowy nakładania warstw epitaksjalnych przebiegał w następujących etapach:

- a) nagrzanie płytki od temperatury pokojowej do temperatury  $1175^\circ\text{C}$  w czasie około 15 minut,
- b) wygrzanie w temperaturze  $1175^\circ\text{C}$  przez 6 minut (trawienie w gazowym HCl),
- c) schłodzenie do temperatury  $1120^\circ\text{C}$  w czasie około 4 minut,
- d) wygrzanie w temperaturze  $1120^\circ\text{C}$  w czasie 30 minut (w trakcie tego wygrzewania następuje właściwe nakładanie warstwy epitaksjalnej),
- e) schłodzenie do temperatury  $600^\circ\text{C}$  w czasie 5 minut, a następnie w czasie około 20 minut do temperatury pokojowej.

Dyfuzja niklu rozpoczyna się już w czasie pierwszego cyklu temperaturowego i może wpływać na końcowy rozkład zanieczyszczenia w płytce krzemowej. Efekt ten został jednak pominięty przy obliczeniach. Po wygrzewaniu w temperaturze  $1175^\circ\text{C}$  przez 6 minut maksymalna koncentracja niklu w krzemie odpowiada granicznej rozpuszczalności metalu w tej temperaturze i wynosi  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Obniżenie temperatury do  $1120^\circ\text{C}$  prowadzi do uzyskania roztworu przesyconego w obszarze, gdzie stężenie niklu przekroczyło wartość granicznej rozpuszczalności dla tej temperatury. Oznacza to, że w obszarze o stężeniu wyższym niż graniczna rozpuszczalność nastąpi wydzielenie metalu w postaci krzemków. W zakresie stężeń poniżej tej wartości będzie nadal zachodziła dyfuzja niklu, a wydzielenia mogą stanowić dodatkowe źródła. Wpływ przesylenia i wydzielenia został pominięty w obliczeniach. Ostateczny kształt rozkładu koncentracji niklu zachodzącego w temperaturze  $1120^\circ\text{C}$  przez 30 minut uzyskiwany jest głównie w czasie osadzania warstwy epitaksjalnej.



Ze względu na małą szybkość wzrostu warstwy w stosunku do szybkości dyfuzji niklu, można przyjąć, że w każdej chwili stężenie metalu w warstwie jest takie samo, jak przy powierzchni płytki podłożowej. Struktura epitaksjalna po wygrzewaniu w temperaturze 1120°C osiąga stan zbliżony termodynamicznie do równowagowego. W czasie chłodzenia następuje wytrącenie układu ze stanu równowagi termodynamicznej. Obniżanie temperatury prowadzi do zmniejszenia wartości granicznej rozpuszczalności niklu w krzemie i wydzielania się metalu w postaci związków o niższej energii. Proces wydzielania będzie odbywał się aż do uzyskania równowagi termodynamicznej w temperaturze pokojowej. Praktycznie, w znacznie wyższej temperaturze nastąpi tak duże spowolnienie dyfuzji, że procesy wydzieleniowe zostaną zahamowane. Pozostała część atomów metalu, która nie zdoła wydzielić i utworzyć związków o niższej energii, stanowić będzie lokalne zaburzenia sieci krystalicznej. Będą to atomy, które mogą tworzyć centra defektowe, aktywne elektrycznie wykrywane metodą DLTS.

Do obliczeń przyjęto również, że źródło niklu jest w kształcie dwóch równoległych pasków o szerokości 0.5 mm, umieszczonych symetrycznie względem średnicy płytki w odległości 6 mm od siebie, zaś dyfuzja niklu zachodzi przez 40 minut w temperaturze 1120°C. Graniczna rozpuszczalność niklu w krzemie w tej temperaturze wynosi  $1.03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a współczynnik dyfuzji równy jest  $3.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [6]. Zgodnie z danymi literaturowymi [7] przyjęto, że koncentracja początkowa niklu w płytce podłożowej wynosi  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

## PROCEDURA EKSPERYMENTALNA

Do badań wykorzystano dwa rodzaje struktur epitaksjalnych p<sup>+</sup>/pn<sup>+</sup> i p/pn<sup>+</sup>, wytworzonych na płytkach podłożowych domieszkowanych borem o koncentracji dziur odpowiednio  $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  i  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Płytki te zorientowane były w kierunku <111>, zaś ich grubość wynosiła  $\sim 380 \text{ }\mu\text{m}$ . Przed procesem epitaksji, podłoża celowo zanieczyszczano niklem poprzez zarysowanie dolnej powierzchni płytek folią niklową o czystości 4N. Zarysowanie podłoża wykonywano tak, aby rysy przebiegały prostopadle do ścieżki bazowego a pozostałe warunki geometryczne były zgodne z przyjętymi do obliczeń.

Proces epitaksji prowadzono w pionowym reaktorze typu GEMINI 1 stosując wodór jako gaz nośny oraz SiCl<sub>4</sub> jako źródło Si. Osadzanie warstw zachodziło przy ciśnieniu atmosferycznym z szybkością 0,9  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Grubość warstwy epitaksjalnej typu p domieszkowanej borem, o koncentracji akceptorów  $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , wynosiła  $\sim 27 \text{ }\mu\text{m}$ . W tym samym procesie wytwarzano również kontrolne warstwy epitaksjalne typu p na nie zanieczyszczonych podłożach.

Pomiary widm DLTS wykonywano przy napięciu wstecznym  $U_R = -4 \text{ V}$  i amplitudzie impulsu zapełniającego  $U_1 = 2 \text{ V}$ . Głębokość wnikania warstwy ładunku przestrzennego wynosiła 16  $\mu\text{m}$ , natomiast szerokość obszaru, z którego następowała emisja dziur, była równa 4  $\mu\text{m}$ . Czas trwania impulsu zapełniającego wynosił 50  $\mu\text{s}$ ,



a częstotliwość powtarzania impulsów zapełniających zmieniano w zakresie od 5 do 500 Hz. Szybkość emisji dziur w temperaturze odpowiadającej maksimum sygnału DLTS określano z zależności [8]

$$e_p = 2,26 f_p, \quad (6)$$

gdzie  $f_p$  jest częstotliwością powtarzania impulsów zapełniających. Koncentrację pułapek wyznaczano z zależności [9]

$$N_T = \frac{2|\Delta C|(N_A - N_D)}{C_s} \times f(w), \quad (7)$$

gdzie  $|\Delta C|$  jest amplitudą sygnału DLTS,  $C_s$  - pojemnością stacjonarną,  $(N_A - N_D)$  koncentracją dziur, zaś  $f(w)$  - funkcją, określającą efektywną szerokość obszaru warstwy ładunku przestrzennego, z którego następuje emisja dziur. Funkcja ta ma postać [9]

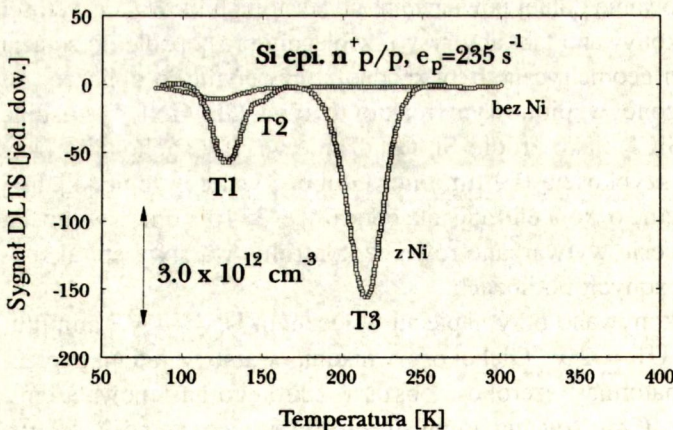
$$f(w) = \frac{w_0}{w_0 - w_1}, \quad (8)$$

gdzie  $w_0$  i  $w_1$  oznaczają odpowiednio szerokość warstwy zaporowej przy napięciach  $U_R$  i  $U_R + U_1$ .

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Widma DLTS zmierzone dla próbek wyciętych ze środka płytek z warstwą epitaksjalną typu p osadzoną na podłożach typu p i p<sup>+</sup> zanieczyszczonych niklem przedstawiono odpowiednio na Rys. 2 i 3.

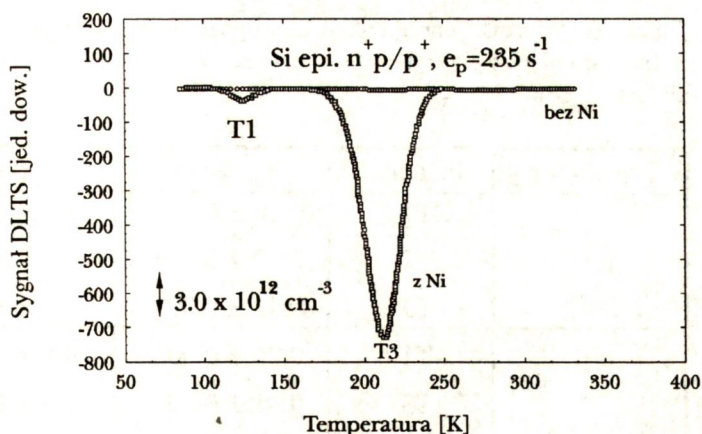
W warstwie epitaksjalnej typu p/p widoczna jest obecność trzech pułapek T1, T2



**Rys. 2.** Przykładowe widmo DLTS dla krzemowej warstwy epitaksjalnej typu p/p, ilustrujące występowanie pułapek związanych z zanieczyszczeniem Ni.

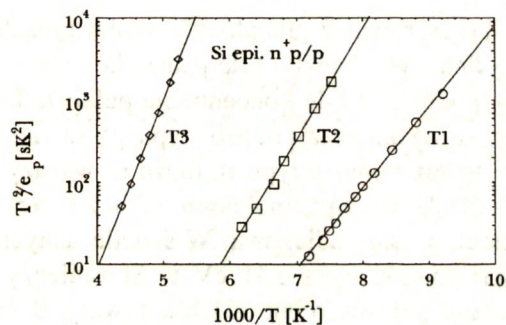


**Rys. 3** Przykładowe widmo DLTS dla krzemowej warstwy epitaksjalnej typu p/p<sup>+</sup>, ilustrujące występowanie pułapek związanych z zanieczyszczeniem Ni.

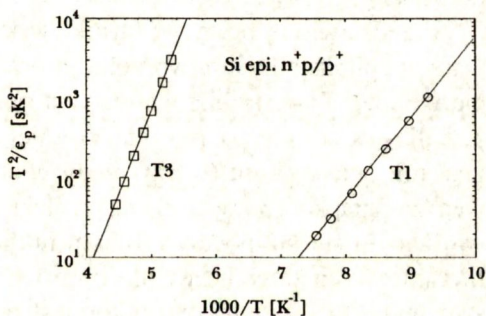


i T3 wywołanych obecnością niklu. W warstwie epitaksjalnej typu p<sup>+</sup>/p zanieczyszczenie niklem spowodowało powstanie dwóch pułapek T1 i T3.

Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur dla pułapek T1, T2 i T3 w warstwie epitaksjalnej typu p/p oraz dla pułapek T1 i T3 w warstwie epitaksjalnej typu p/p<sup>+</sup> przedstawiono odpowiednio na Rys. 4 i 5.



**Rys. 5.** Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur dla pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p<sup>+</sup>.



**Rys. 4.** Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur dla pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p.

Na podstawie zależności przestawionych na Rys. 4 i 5 (wykresów Arrheniusa) wyznaczono energie aktywacji  $E_a$  i pozorne przekroje czynne na wychwyt dziur  $\sigma_a$  dla poszczególnych pułapek (Tabela 1.).

Na podstawie analizy wykresów Arrheniusa oraz wartości parametrów z nich obliczonych można zauważyć, że pułapki T1 pochodzą od tego samego rodzaju defektów, istniejących w obu typach warstw epitaksjalnych. Ze względu na niewielkie różnice w koncentracjach pułapek T1 dla obu typów podłoża (Rys. 2 i Rys. 3), można stwierdzić, że pułapki te nie są związane z typem podłoża, a jedynie



**Tabela 1.** Wartości energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyt dziur dla głębokich pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p i p/p<sup>+</sup> zanieczyszczonych niklem.

Typ warstwy	Pułapka	$E_a$ (eV)	$\sigma_a$ (cm <sup>2</sup> )	Uwagi
p/p	T1	$0.20 \pm 0.003$	$3.5 \times 10^{-16}$	Ni w pozycji podstawieniowej
	T2	$0.27 \pm 0.006$	$3.0 \times 10^{-15}$	
	T3	$0.41 \pm 0.001$	$7.0 \times 10^{-15}$	Kompleks Ni-B
p/p <sup>+</sup>	T1	$0.20 \pm 0.002$	$8.5 \times 10^{-16}$	Ni w pozycji podstawieniowej
	T3	$0.41 \pm 0.001$	$1.0 \times 10^{-14}$	Kompleks Ni-B

z obecnością niklu. Zgodnie z warunkami eksperymentu koncentracja niklu w obu typach warstw epitaksjalnych w środkowym obszarze płytki powinna być jednakowa. Poziom  $E_v + 0.2$  eV często obserwowany jest w Si zanieczyszczonym niklem [10-14] i odpowiada zmianie stanu ładunkowego Ni w pozycji podstawieniowej z  $3d^8 4s^1 4p^1$  na  $3d^8 4s^1 4p^2$  [14].

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że również pułapki T3 w obu typach warstw epitaksjalnych utworzone są przez jednakowy defekt. O ile jednak koncentracja pułapek T1 jest zbliżona dla obu typów podłoża, o tyle koncentracja pułapek T3 jest dla warstwy typu p/p<sup>+</sup> trzykrotnie większa. Ponieważ podłoże typu p<sup>+</sup> zawiera znacznie więcej boru (o trzy rzędy wielkości) niż podłoże typu p, może to wskazywać, że pułapka T3 związana jest z elektrycznie aktywnym kompleksem niklu z borem, tworzącym się już podczas dyfuzji niklu przez płytkę podłożową. W świetle danych literaturowych dotychczas nie obserwowano pułapki  $E_v + 0.41$  eV w Si zanieczyszczonym Ni. Stwierdzono natomiast obecność pułapek o energiach aktywacji 0.43 eV [15], 0.44-0.47 eV [10,11], które nie zostały dotychczas zidentyfikowane. Różnice w wartościach energii aktywacji mogą być spowodowane różną koncentracją płytkich domieszek w badanych materiałach oraz różnymi warunkami termicznymi, w których nikiel został wprowadzony.

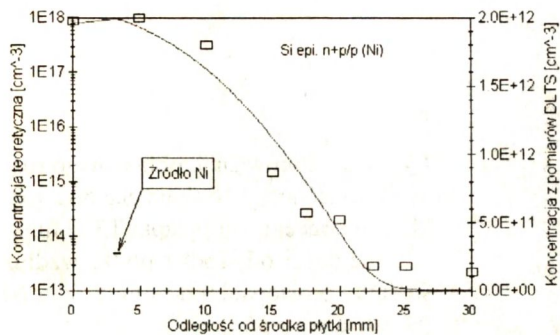
Pułapka T2 obserwowana jest jedynie w warstwie osadzonej na podłożu typu p. Sugeruje to, że może ona być utworzona przez kompleks Ni z zanieczyszczeniem występującym tylko w podłożu typu p. Obecność pułapek o energiach aktywacji w zakresie 0.26 -0.28 eV w Si typu p zanieczyszczonym Ni stwierdzono w pracach [10,11,16].

Zgodnie z przedstawionym modelem wraz ze zmianą odległości od środka płytki zmienia się koncentracja niklu. Na podstawie pomiarów widm DLTS dla próbek położonych w różnej odległości od środka płytki możliwe było określenie przestrzennego rozkładu koncentracji poszczególnych pułapek, który porównano z rozkładami teoretycznymi koncentracji niklu uzyskanymi z obliczeń przeprowadzonych w opar-

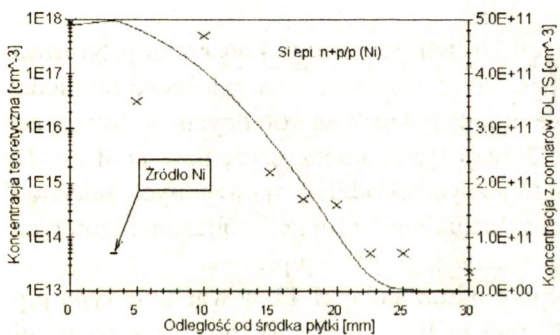


ciu o proponowany model. Na Rys. 6 do 10 przedstawiono wykresy koncentracji pułapek T1, T2 i T3 wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła dyfuzji niklu w funkcji odległości od środka płytki. Na poszczególnych wykresach linią ciągłą pokazano w skali logarytmicznej teoretyczny rozkład koncentracji niklu, wyznaczony zgodnie z przedstawionym modelem.

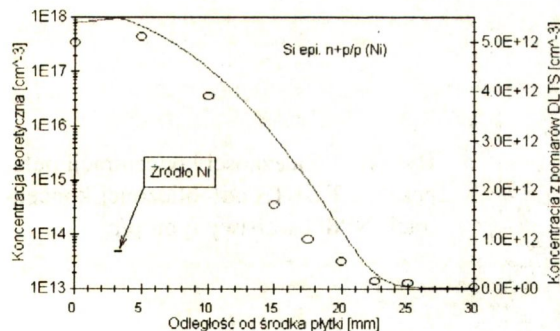
Należy zauważyć, że kierunek zmian koncentracji pułapek jest zgodny z



**Rys. 6.** Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Ni (linia ciągła) z rozkładem koncentracji pułapki T1 w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Ni (warstwa typu p/p).

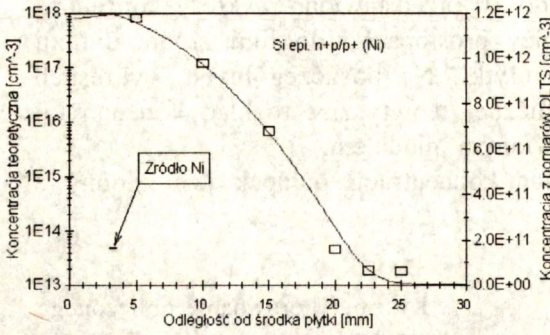


**Rys. 7.** Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Ni (linia ciągła) z rozkładem koncentracji pułapki T2 w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Ni (warstwa typu p/p).

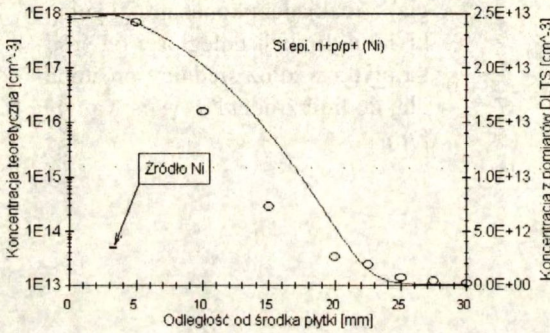


**Rys. 8.** Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Ni (linia ciągła) z rozkładem koncentracji pułapki T3 w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Ni (warstwa typu p/p).





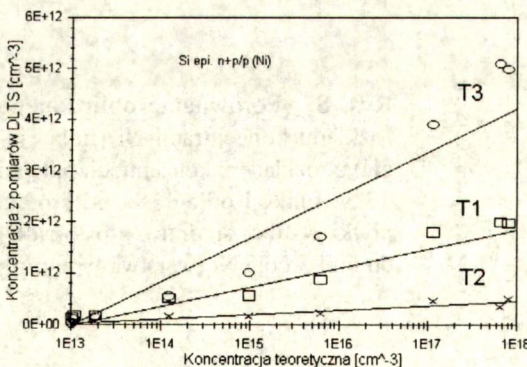
**Rys. 9.** Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Ni (linia ciągła) z rozkładem koncentracji pułapki T1 w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Ni (warstwa typu p/p<sup>+</sup>).



**Rys. 10.** Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Ni (linia ciągła) z rozkładem koncentracji pułapki T3 w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Ni (warstwa typu p/p<sup>+</sup>).

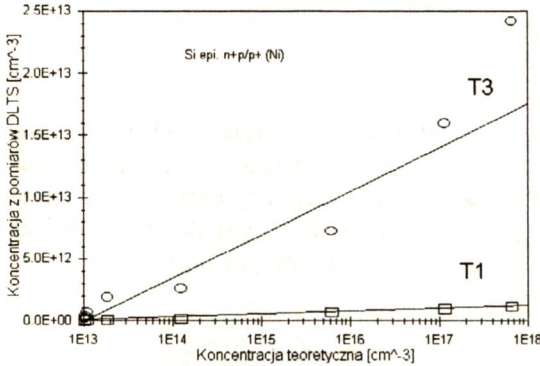
kierunkiem zmian obliczonej koncentracji Ni, tzn. wzrostowi koncentracji Ni towarzyszy wzrost koncentracji pułapek. Sugeruje to logarytmiczną zależność pomiędzy teoretyczną koncentracją niklu a koncentracją pułapek utworzonych w warstwach epitaksjalnych typu p/p i p/p<sup>+</sup> wskutek dyfuzji tego zanieczyszczenia z podłoża. Na Rys. 11 i 12 przedstawiono w półlogarytmicznym układzie współrzędnych zależność koncentracji pułapek, wyznaczonej eksperymentalnie, w funkcji obliczonej teoretycznie koncentracji niklu odpowiednio dla warstw typu p/p i p/p<sup>+</sup>.

Dla pułapek T1 i T2 w warstwie typu p/p oraz pułapki T1 w warstwie typu p/p<sup>+</sup> wykresy przedstawione na Rys. 11 i 12 tworzą linie proste. Wartości współczynni-



**Rys. 11.** Zależności koncentracji pułapek T1, T2 i T3 od obliczonej koncentracji Ni dla warstwy typu p/p.





**Rys. 12.** Zależności koncentracji pułapek T1 i T3 od obliczonej koncentracji Ni dla warstwy typu p/p<sup>+</sup>.

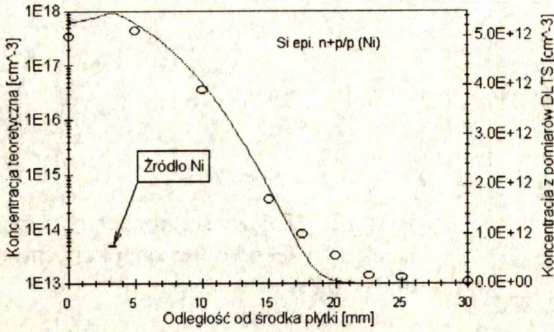
ków korelacji wyznaczone metodą regresji liniowej wynoszą odpowiednio 0.98, 0.95 i 0.99. Oznacza to, że istnieje logarytmiczna zależność między koncentracją pułapek i koncentracją niklu. Można zauważyć, że koncentracja pułapki T2 w warstwie typu p/p jest bardzo mała (na granicy wykrywalności). W związku z tym możliwe są większe rozrzuty otrzymanych wyników, a co za tym idzie mniejsze wartości współczynnika korelacji.

W przypadku pułapek T3, których wyznaczone koncentracje są największe, widoczny jest brak logarytmicznej zależności pomiędzy ich koncentracją w warstwach epitaksjalnych a obliczoną koncentracją niklu (Rys. 11 i 12). Fakt ten może być spowodowany wystąpieniem dodatkowego zjawiska wpływającego na rozkład koncentracji centrów defektowych T3. Z wcześniejszych rozważań wynika, że defekt T3 może być aktywnym elektrycznie kompleksem Ni-B utworzonym podczas dyfuzji niklu przez płytkę podłożową domieszkowaną borem. Kompleks taki może powstać i być trwały w wysokiej temperaturze, zaś jego mobilność, ze względu na większy rozmiar, może być mniejsza niż mobilność atomów niklu. Tak więc zjawiskiem tym może być zmniejszenie wartości współczynnika dyfuzji Ni w porównaniu z wartością przyjętą w obliczeniach.

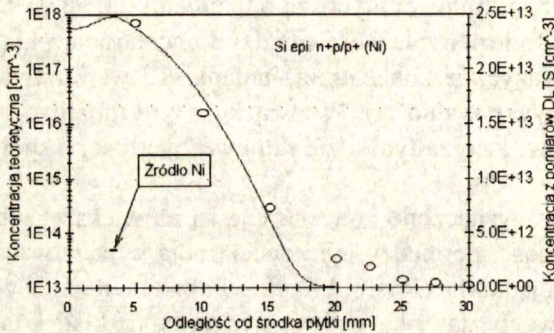
Przeprowadzono obliczenia mające na celu wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji atomów Ni, biorących udział w powstawaniu kompleksu Ni-B tworzącego pułapkę T3. Nie zmieniając położenia poszczególnych punktów eksperymentalnych względem źródła dyfuzji Ni, dopasowano obliczony rozkład koncentracji Ni do rozkładu koncentracji pułapki T3. Wyznaczone w ten sposób wartości współczynników dyfuzji niklu tworzącego kompleks Ni-B w temperaturze osadzania warstw epitaksjalnych na podłożach typu p i p<sup>+</sup> wynoszą odpowiednio  $2,43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  i  $2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Wartości te są niemal dwukrotnie niższe niż wartości współczynnika dyfuzji niklu w krzemie. Obliczone rozkłady koncentracji niklu dopasowane do rozkładów koncentracji pułapek T3 dla warstw osadzanych na podłożach typu p i p<sup>+</sup> przedstawiono odpowiednio na Rys. 13 i 14.

Zależności koncentracji pułapek T3 od obliczonej koncentracji niklu, powodują-





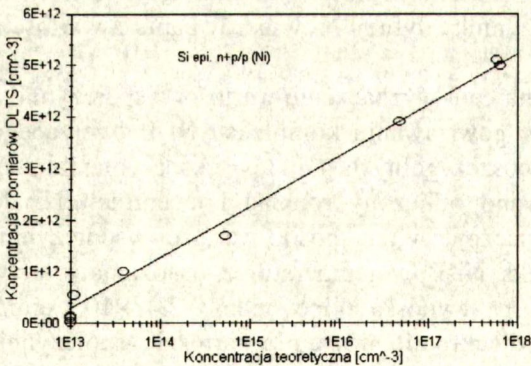
**Rys. 13.** Obliczony rozkład koncentracji Ni (linia ciągła) dopasowany do rozkładu koncentracji pułapki T3 poprzez zmianę wartości współczynnika dyfuzji niklu (warstwa typu p/p).



**Rys. 14.** Obliczony rozkład koncentracji Ni (linia ciągła) dopasowany do rozkładu koncentracji pułapki T3 poprzez zmianę wartości współczynnika dyfuzji niklu (warstwa typu p/p+).

cego powstawanie kompleksów z borem w warstwach epitaksjalnych typu p/p i p/p+, ilustrują Rys. 15 i 16.

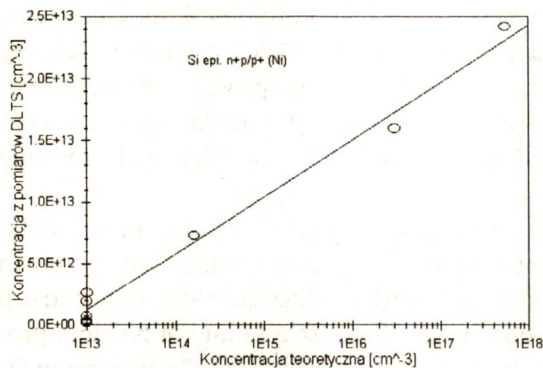
Wykresy przedstawione na Rys. 11 i 15 dla warstwy typu p/p oraz na Rys. 12 i 16



**Rys. 15.** Zależność koncentracji pułapek T3 od obliczonej koncentracji Ni otrzymana dla warstwy typu p/p po zmianie wartości współczynnika dyfuzji niklu.

dla warstwy typu p/p+ pozwalają na wyznaczenie zależności pomiędzy koncentracjami pułapek związanych z występowaniem niklu w warstwie epitaksjalnej, a obliczoną koncentracją niklu.





**Rys. 16** Zależność koncentracji pułapek T3 od obliczonej koncentracji Ni otrzymana dla warstwy typu p/p<sup>+</sup> po zmianie wartości współczynnika dyfuzji niklu.

W przypadku pułapki T1, która spowodowana jest obecnością aktywnego elektrycznie niklu w pozycji podstawieniowej, wyznaczone równania są zbliżone dla obu rodzajów podłoża i zależności przedstawione na Rys.11 i 12 można opisać równaniem:

$$N_{T1} = 1.35 \times 10^{11} \times \ln(N_{Ni}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \quad (9)$$

gdzie  $N_{T1}$  jest koncentracją pułapek T1,  $N_{Ni}$  - obliczoną koncentracją niklu, natomiast  $N_0 = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  jest początkową koncentracją Ni w płytce podłożowej.

Dla pułapki T2 występującej jedynie w warstwie osadzonej na podłożu typu p, zależność przedstawiona na Rys. 11 przyjmuje postać:

$$N_{T2} = 3.56 \times 10^{10} \times \ln(N_{Ni}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]}. \quad (10)$$

Pułapka T3 prawdopodobnie związana jest z aktywnym elektrycznie kompleksem Ni-B i jej koncentracja zależy od koncentracji boru w płytce podłożowej. W związku z tym należy zapisać dwa równania opisujące zależności przedstawione na Rys. 15 i 16:

$$N_{T3} = 4.37 \times 10^{11} \times \ln(N_{Ni}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]} \quad (11)$$

dla warstwy typu p/p,

$$N_{T3} = 2.03 \times 10^{12} \times \ln(N_{Ni}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]} \quad (12)$$

dla warstwy typu p/p<sup>+</sup>.

Łatwo zauważyć, że równania (9) - (12), wiążące koncentrację poszczególnych pułapek z całkowitą koncentracją Ni, różni tylko wartość współczynnika znajdującego się przed wyrażeniem logarytmicznym. Współczynnik ten nie zależy od koncentracji niklu, natomiast zależy jest od rodzaju defektu tworzącego pułapkę. Biorąc pod uwagę koncentrację centrów T1 wyznaczoną w pracy [17], oszacowano wartość współczynnika przed wyrażeniem logarytmicznym w równaniu (9), która wynosi  $5.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Wartość ta jest o ponad dwa rzędy wielkości większa od wartości wyznaczonej w niniejszej pracy, ponieważ autorzy pracy [17] zastosowali znacznie większą szybkość chłodzenia płytek po dyfuzji Ni. Płytki te chłodzono bowiem poprzez szybkie przesunięcie z gorącej strefy pieca do strefy o temperaturze pokojowej. Tak więc, na wartość współczynnika przed wyrażeniem logarytmicznym mają

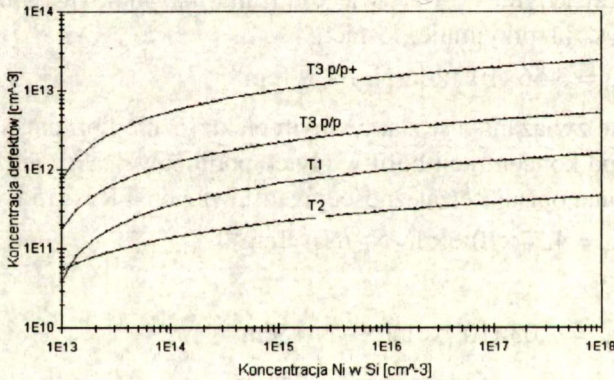


również wpływ warunki obróbki termicznej, a w szczególności szybkość chłodzenia płytek zanieczyszczonych niklem. Można przypuszczać, że współczynnik ten zależny jest od koncentracji innych defektów punktowych oddziaływujących z atomami metalu. Szersza interpretacja fizyczna zjawisk związanych z generacją głębokich centrów defektowych stymulowaną obecnością zanieczyszczeń metalicznych zostanie przedstawiona w następnych publikacjach.

Otrzymane zależności mają duże znaczenie praktyczne, gdyż koncentracje pułapek wyznaczone zostały po wprowadzeniu niklu w procesie termicznym typowym dla procesów osadzania warstw epitaksjalnych. Istotne znaczenie dla koncentracji aktywnych elektrycznie defektów spowodowanych obecnością niklu ma bowiem proces chłodzenia warstw epitaksjalnych, który jest charakterystyczny dla danego urządzenia technologicznego. W badaniach prowadzonych dotychczas, głębokie centra związane z obecnością niklu ujawniano głównie poprzez gwałtowne studzenie próbek [10,11,16,17].

Na Rys. 17 przedstawiono w układzie logarytmicznym koncentracje pułapek T1, T2 i T3 wyznaczone z równań (9) - (12) w zakresie  $N_{Ni}$  od  $10^{13}$  do  $10^{18}$   $cm^{-3}$ .

Zależności przedstawione na Rys. 17 wskazują, że koncentracja aktywnych elek-



**Rys. 17.** Koncentracje pułapek T1, T2 i T3 w funkcji koncentracji Ni wyznaczone z równań (9) - (12).

trycznie defektów może być o pięć (centra T3 w warstwach p/p<sup>+</sup>), a nawet o siedem (centra T2) rzędów wielkości mniejsza niż całkowita koncentracja niklu w warstwie epitaksjalnej. Jednocześnie widoczne są niewielkie zmiany koncentracji głębokich centrów defektowych przy zmianach całkowitej koncentracji niklu o kilka rzędów wielkości. Największe przyrosty koncentracji głębokich centrów zachodzą w zakresie koncentracji niklu od  $1 \times 10^{13}$  do  $1 \times 10^{14}$   $cm^{-3}$ . W tym zakresie koncentracji Ni udział aktywnych elektrycznie atomów niklu wynosi od ~ 1% (pułapka T1) nawet do ~ 10% (pułapka T3 w warstwie p/p<sup>+</sup>). Fakt ten świadczy o tym, że do powstania defektów aktywnych elektrycznie dochodzi nawet przy niewielkiej koncentracji niklu, bez udziału dużych wydzielań NiSi<sub>2</sub>, które tworzą się przy wysokich koncentracjach Ni.



Tak więc, dla umożliwienia rozwoju technologii submikronowych układów scalonych o wielkiej skali integracji konieczna jest eliminacja zanieczyszczeń Ni do poziomu znacznie poniżej  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

## PODSUMOWANIE

Przedstawiono model umożliwiający określenie rozkładu koncentracji zanieczyszczenia metalicznego w płycie krzemowej, oraz w osadzonej na jej powierzchni warstwie epitaksjalnej, po obróbce cieplnej powodującej dyfuzję metalu. Otrzymane wyniki zastosowano do analizy rozkładów defektów punktowych powstających na skutek dyfuzji niklu do warstwy epitaksjalnej typu p z zanieczyszczonego podłoża typu p i p<sup>+</sup>. Do wykrywania aktywnych elektrycznie defektów związanych z Ni zastosowano metodę DLTS.

W warstwach epitaksjalnych zanieczyszczonych Ni stwierdzono występowanie trzech pułapek T1 ( $E_v + 0.20 \text{ eV}$ ), T2 ( $E_v + 0.27 \text{ eV}$ ) i T3 ( $E_v + 0.41 \text{ eV}$ ). Pułapka T1 związana jest prawdopodobnie z niklem w pozycji podstawieniowej, pułapka T2 z kompleksem niklu z zanieczyszczeniem w podłożu typu p, natomiast pułapka T3, której koncentracja zależy od koncentracji boru w podłożu, może być kompleksem niklu z borem. Kompleks ten może powstawać w wysokiej temperaturze, a szybkość dyfuzji atomów niklu uczestniczących w jego powstawaniu jest około dwa razy mniejsza niż szybkość dyfuzji pozostałych atomów niklu. Możliwość powstawania w krzemie kompleksów Ni-B została po raz pierwszy przedstawiona w niniejszej pracy.

Określono ilościowe zależności pomiędzy koncentracjami głębokich centrów defektowych a koncentracją Ni w płycie krzemowej. Stwierdzono, że stosunek koncentracji aktywnych elektrycznie defektów spowodowanych obecnością niklu do całkowitej koncentracji niklu wzrasta wraz ze spadkiem całkowitej koncentracji Ni w warstwach epitaksjalnych. Koncentracja tych defektów zależna jest nie tylko od koncentracji metalu, ale również od koncentracji defektów rodzimych, oraz od koncentracji innych pierwiastków tworzących kompleksy z atomami metalu.

## PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować dr inż. E. Nossarzewskiej-Orłowskiej i doc. dr hab. inż. J. Wojciechowskiemu za zainicjowanie tematyki badań oraz mgr J. Sarneckiemu i mgr inż. J. Skwarczowi za pomoc w przygotowaniu próbek i przeprowadzeniu procesów epitaksji.

Badania zostały wykonane w ramach grantu 8 0337 91 01 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.



## BIBLIGRAFIA

- [1] Jastrzebski L., Henley W., Nuese C.J.: Surface photovoltage monitoring of heavy metal contamination in IC manufacturing. *Solid State Technol.* 12, 1992, 27
- [2] Lagowski J., Edelman P., Dexter M., Henley W.: Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon IC fabrication. *Semicond. Sci. Technol.* 7, 1992, A185
- [3] Plewa D.: Model dyfuzji żelaza w krzemie, V Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE'94, Warszawa: 1994, 1, s. 288
- [4] Demidowicz B.P., Maron I.A., Szuwałowa E.Z.: *Metody numeryczne*, Warszawa: PWN 1965
- [5] Plewa D.: *Praca doktorska*, Warszawa: ITE 1994
- [6] Weber E.R.: Transition metals in silicon. *Applied Physics A30*, 1983, 1
- [7] Schmidt P.F., Pearce C.W.: A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process. *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1981, 630
- [8] Kamiński P.: Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania struktury defektowej półprzewodników typu  $A^{III}B^V$ . *Prace ITME z.* 36, 1991
- [9] Kozłowski R.: Pomiar rozkładu koncentracji głębokich centrów defektowych w strukturach półprzewodnikowych, *Praca dyplomowa inżynierska*. PW, Wydz. Elektroniki, 1993
- [10] Kitagawa H., Nakashima H.: Amphoteric property of electrically active nickel in silicon, *Jap. J. Appl. Phys.* 28, 1989, 305
- [11] Kitagawa H., Nakashima H.: Nickel-related donor level in silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)* 102, 1987, K23
- [12] Lemke H.: Dotierungseigenschaften von nickel in silizium. *Phys. Stat. Sol. (a)* 99, 1987, 205
- [13] Pearton S.J., Tavendale A.J.: The electrical properties of deep copper- and nickel-related centers in silicon. *J. Appl. Phys.* 54, 1983, 1375
- [14] Zajnabidinov S.: *Fizičeskie osnovy obrazovania glubokich urovnej v kremnii*. Taškent: Izd. Fan, 1984
- [15] Benton J.L.: Characterization of defects in semiconductors by deep level transient spectroscopy. *J. Cryst. Growth*, 106, 1990, 116
- [16] Indusekhar H., Kumar V.: Electrical properties of nickel-related deep levels in silicon. *J. Appl. Phys.* 61, 1987, 1449
- [17] Yoshida M., Saito K.: Dissociative diffusion of nickel in silicon and self-diffusion of silicon. *Jap. J. Appl. Phys.* 6, 1967, 573