

# Cap 8

## Difusão de Dopantes em Si

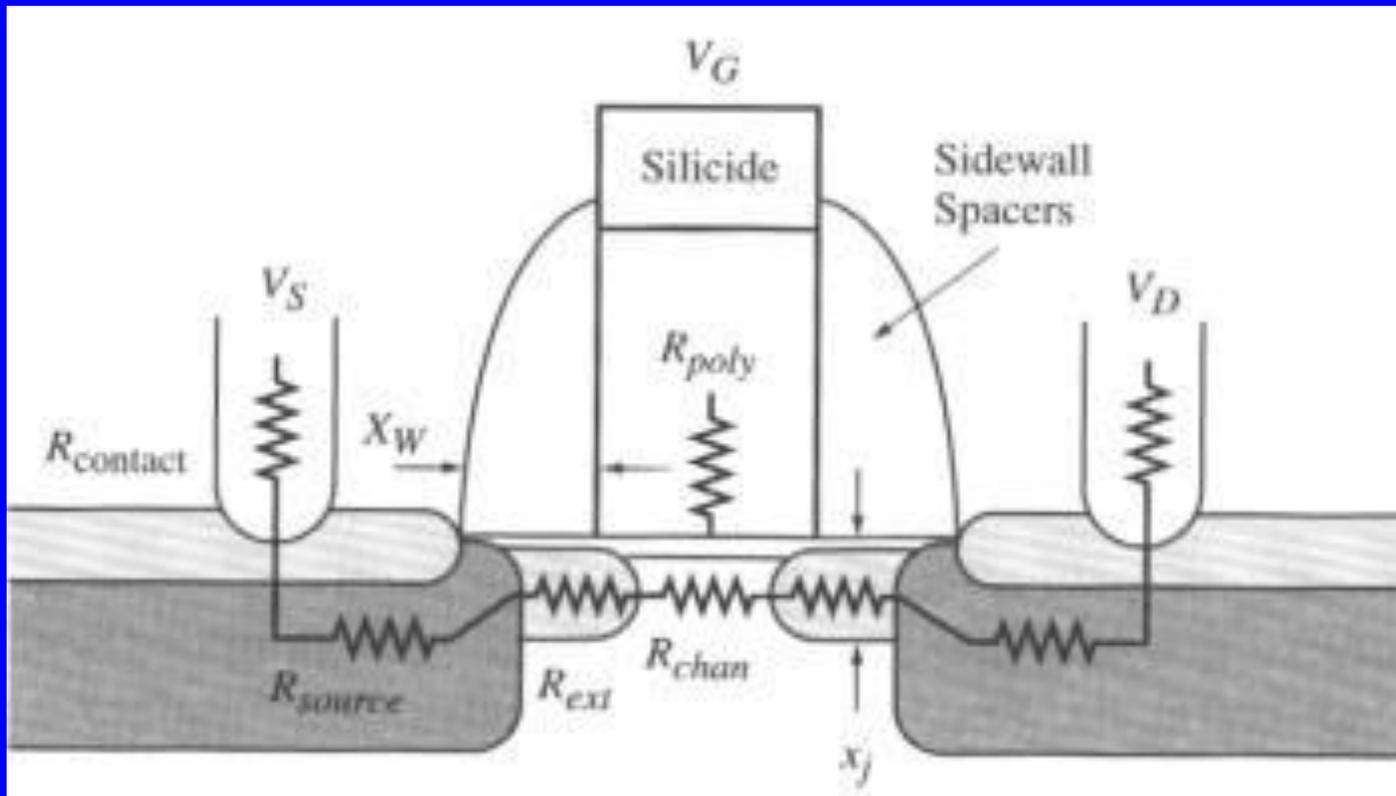
Jacobus W. Swart  
CCS e FEEC - UNICAMP

# Sumário

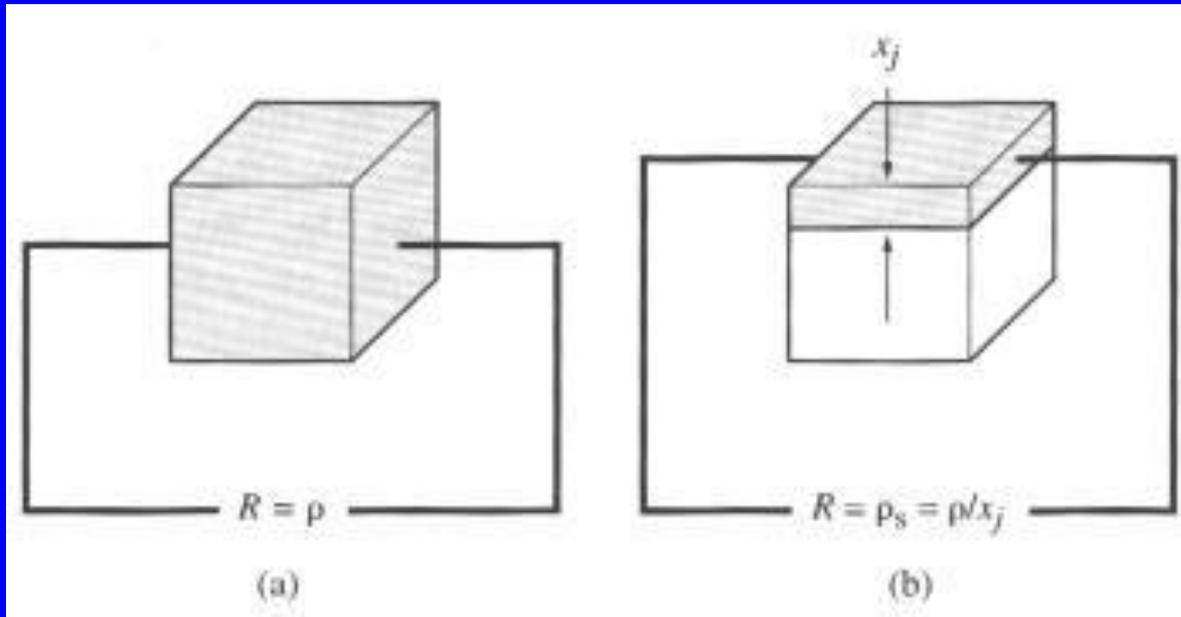
1. Introdução
2. Desenvolvimento Histórico e Conceitos Básicos
3. Métodos de Manufatura e Equipamentos
4. Métodos de Caracterização
5. Modelos e Simulação
6. Limites e Tendências Futuras

# 8.1 Introdução

- Desafios para fabricação de dispositivos e IC's:
  - Controlar com exatidão dopagens localizadas
  - Entender a processos e mecanismos de difusão e recozimentos.
- Necessitamos junções cada vez mais rasas.
- Para reduzir resistências parasitárias → ativação elétrica ↑



## Resistência de Folha: a) caso $n = \text{cte}$



$$V = RI \Rightarrow J = \frac{I}{A} = \frac{I}{W \cdot x_j} = \frac{V/R}{W \cdot x_j} = \frac{1}{R} \frac{L \varepsilon}{W \cdot x_j}$$

$$R = \rho \frac{L}{W \cdot x_j} = \frac{\rho}{x_j} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W} \Rightarrow R_s = \frac{\rho}{x_j} [\Omega / sq.]$$

$$J = \frac{1}{\rho} \varepsilon = qn v = qn \mu \varepsilon \Rightarrow \rho = \frac{1}{qn \mu}$$

## Resistência de Folha: b) caso $n \neq \text{cte}$

$$R_S = \frac{1}{\sigma \cdot x_J} = \frac{1}{q \int_0^{x_J} [n(x) - N_B] \mu(n(x)) dx}$$

## Resistência série MOS e Roadmap (1997):

- Necessita-se  $R_{\text{série}} \leq 10\% R_{\text{canal}} \Rightarrow x_J = \text{compromisso}$  entre  $R_{\text{série}}$  e DIBL e/ou punchthrough.

**Table 7-1** Channel doping requirements from the NTRS roadmap, showing the continuing drive to obtain shallow junctions (From [7.2])

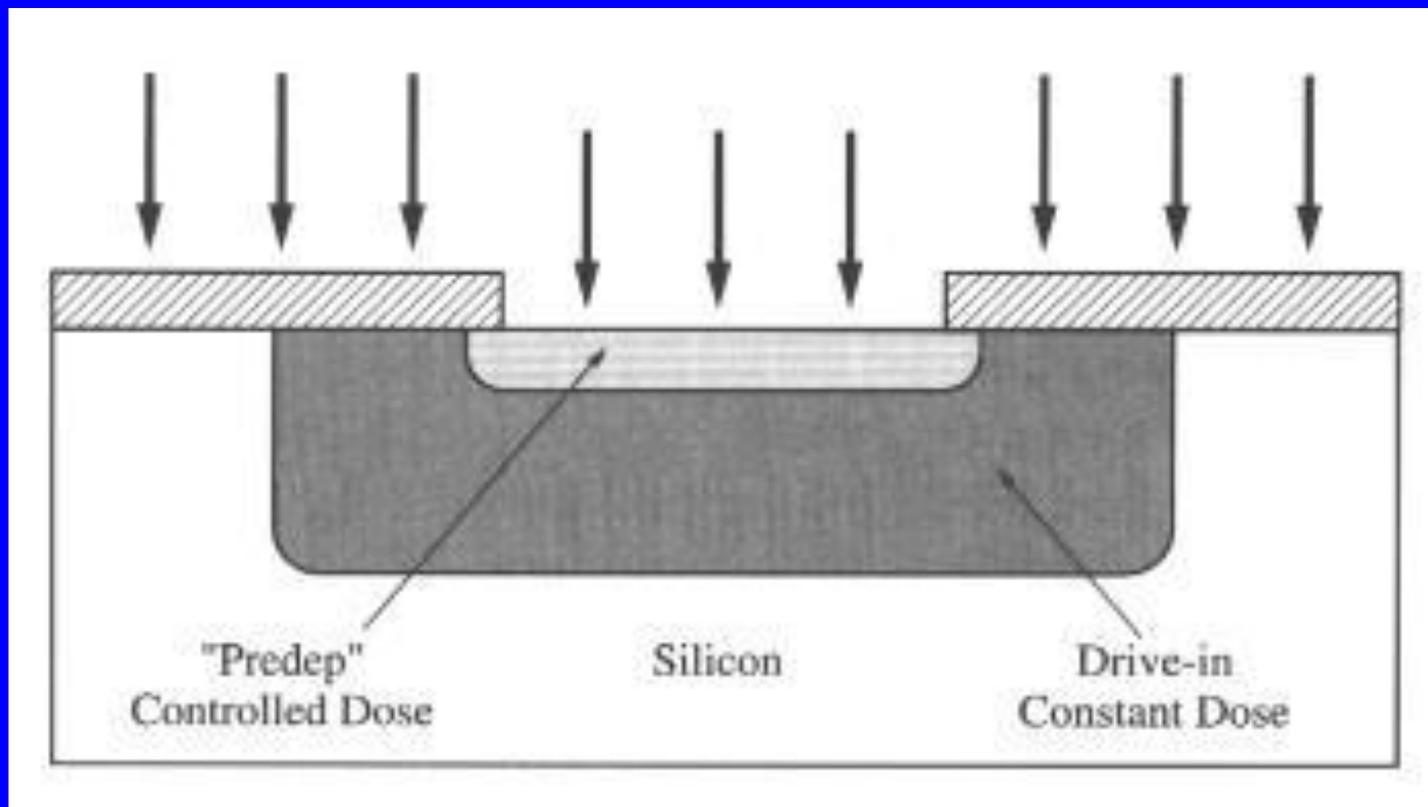
Year of First DRAM Shipment	1997	1999	2003	2006	2009	2012
Min Feature Size	0.25 $\mu$	0.18 $\mu$	0.13 $\mu$	0.10 $\mu$	0.07 $\mu$	0.05 $\mu$
DRAM Bits/Chip	256M	1G	4G	16G	64G	256G
Minimum Supply Voltage (volts)	1.8-2.5	1.5-1.8	1.2-1.5	0.9-1.2	0.6-0.9	0.5-0.6
Gate Oxide $T_{ox}$ Equivalent (nm)	4-5	3-4	2-3	1.5-2	<1.5	<1.0
Sidewall Spacer Thickness $x_w$ (nm)	100-200	72-144	52-104	20-40	7.5-15	5-10
Contact $x_f$ (nm)	100-200	70-140	50-100	40-80	15-30	10-20
$x_f$ at Channel (nm)	50-100	36-72	26-52	20-40	15-30	10-20
Drain Ext Conc ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{20}$

# Necessitamos:

- Fonte/Dreno – raso, com alta concentração – é a questão mais crítica !!!
- Regiões mais profundas e menos dopadas para ilhas e ajustes de  $V_T$  de transistores e regiões de isolação.

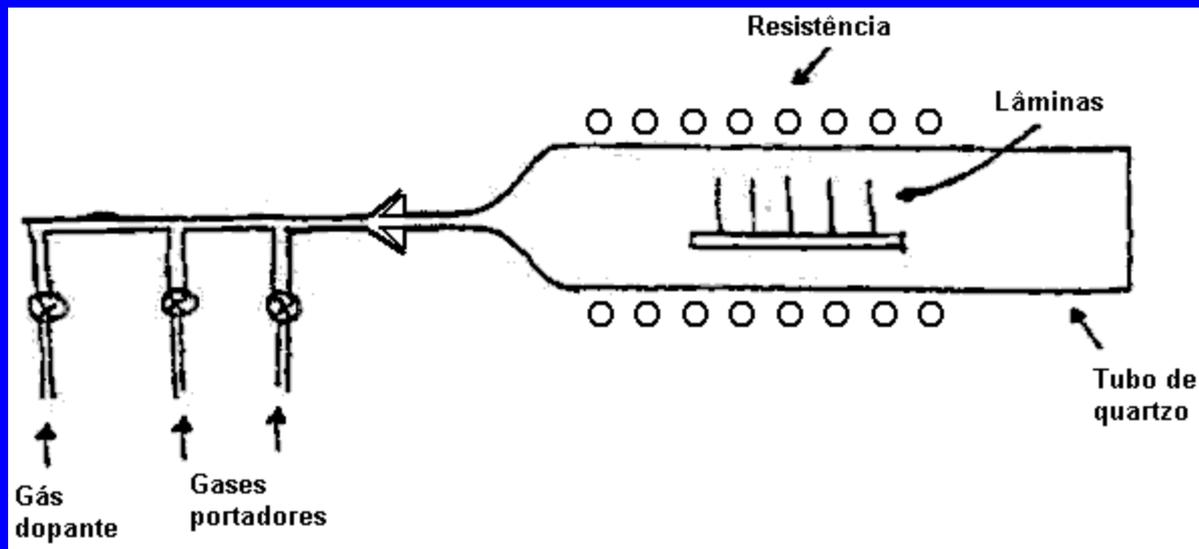
## 8.2 Desenvolvimento Histórico e Conceitos Básicos.

- Até 1960 - junções: tipo *alloy* e tipo mesa
- Após 1960 – processo planar: junção por 2 passos: pré-deposição e *drive-in* (penetração)



## Pré-deposição:

- Impurezas em contato íntimo com um sólido, ou presentes na sua superfície, irão penetrar no sólido por processo chamado difusão.
- Ela ocorre se a temperatura for suficientemente alta.
- Normalmente são utilizados fornos térmicos idênticos aos utilizados para oxidação térmica.
- Fontes de dopantes: gasoso, líquidos ou sólidos.
- a) fontes gasosos:  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ .



- b) Fontes líquidas:  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{Sb}_3\text{Cl}_5$  (borbulha-se  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$  através do líquido mantido em banho Maria e frasco selado).
- c) Fontes sólidas:
  - Em forma de pó ou grãos – colocados no fundo do forno em zona com temperatura adequada – gás portador carrega o vapor da fonte sólida até as lâminas. Ex.:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .
  - Em forma de discos de composto do dopante. São intercalados entre as lâminas na barqueta no forno. Ex.:  $\text{BN}$ ,  $\text{AlAsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $x = 1$  ou  $2$ .
  - Em forma de um óxido dopado depositado sobre a lâmina (por CVD ou por spinner – SOG). Ex.: BSG, PSG, etc.

- Pré-deposição introduz uma quantidade desejada de dopantes.
- A quantidade (integral) não é muito bem controlado. Inaceitável para alguns casos como ajuste de  $V_T$ , formação de ilhas, etc.
- Solução: usar técnica de implantação de íons (I/I).
- Porém, I/I  $\rightarrow$  danos  $\rightarrow$  recozimento (com TED)  $\rightarrow x_j >$  desejado.
- Re-surge interesse por difusão a partir fase sólida ou gasosa para Fonte/Dreno.

**Table 7-2** Comparison of ion implantation versus solid- or gas-phase doping methods**Advantages**

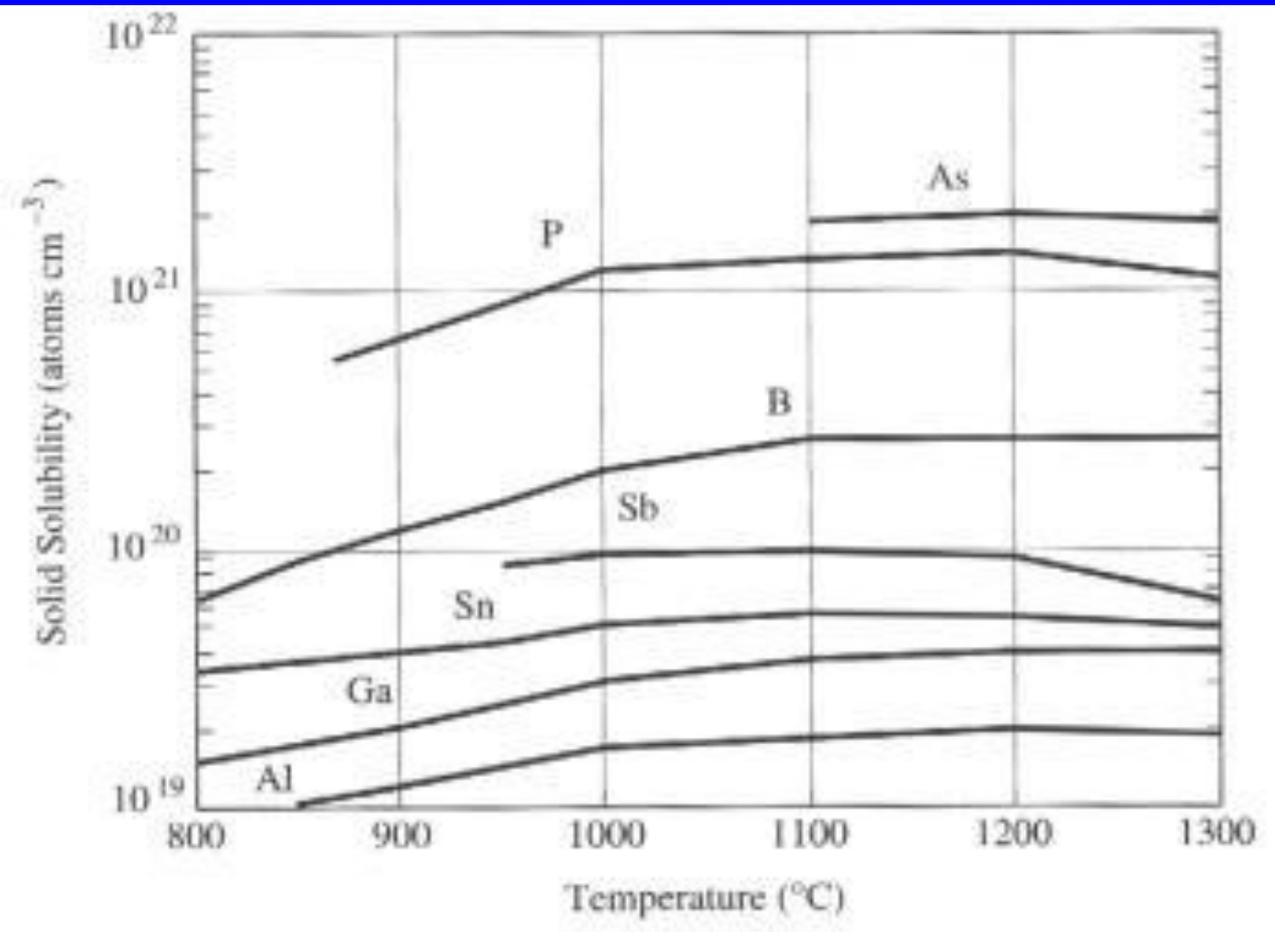
<b>Ion Implantation and Annealing</b>	<b>Solid-/Gas-Phase Diffusion</b>
Room temperature mask	No damage created by doping
Precise dose control	Batch fabrication
$10^{11} - 10^{16}$ atoms $\text{cm}^{-2}$ doses	
Accurate depth control	

**Disadvantages**

<b>Ion Implantation and Annealing</b>	<b>Solid-/Gas-Phase Diffusion</b>
Implant damage enhances diffusion	Usually limited to solid solubility
Dislocations caused by damage may cause junction leakage	Low surface concentration hard to achieve without a long drive-in
Implant channeling may affect profile	Low dose predepos very difficult

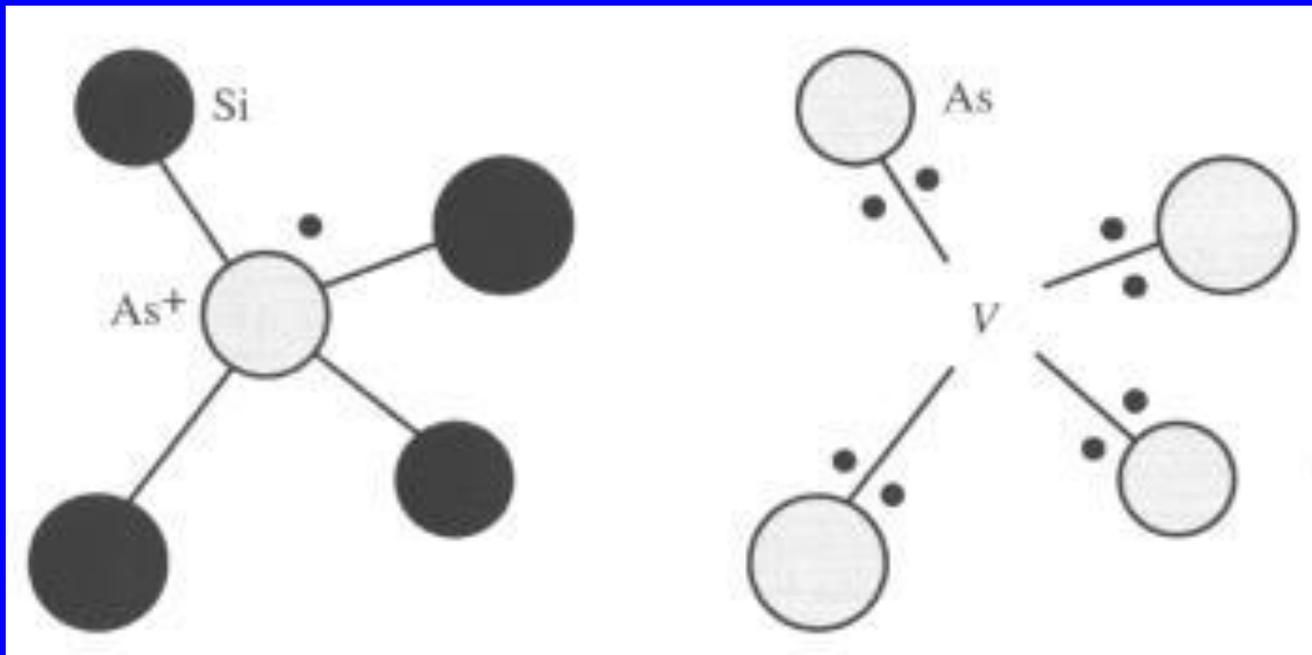
# Solubilidade Sólida de Dopantes:

- É a máxima concentração do dopante que pode ser dissolvida no Si em equilíbrio sem formar uma fase separada.



- Interessa a máxima ativação elétrica.
- É limitado por máxima solubil. sólida, mas tb. por efeitos cinéticos.
- Pode ser afetado por formação de agregados dopante-DP neutros.

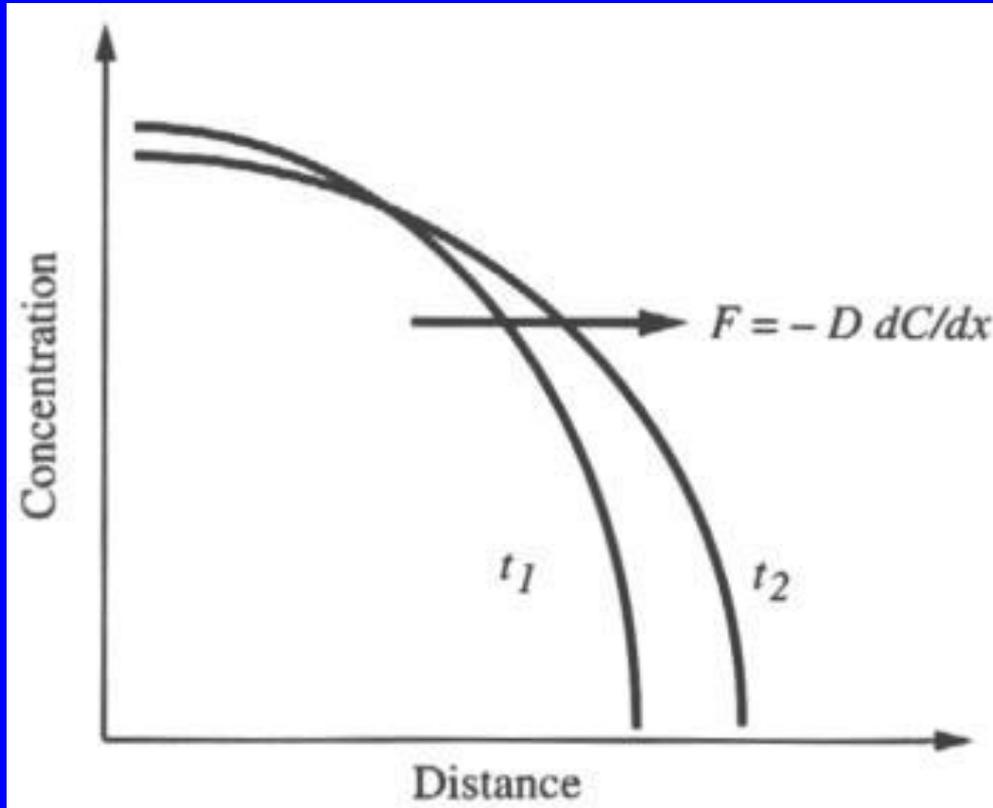
- Ex.: As – máx. sol. sólida  $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , porém obtém-se normalmente ativação elétrica máxima de  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (fusão por laser consegue-se uma concentração meta-estável próxima à máx. sol. sólida).
- Explicação: formação de estrutura inativa (vários átomos de As em torno de vacância)



## Difusão sob ponto de vista macroscópico:

- Macroscópico: considera o movimento global do perfil de dopagem e prevê a sua variação pela solução de equação de difusão, sujeito a condições de contorno.
- Microscópico: - considera o movimento de dopantes em nível de escala atômica; - como o átomo dopante interage com os DP's e como isto afeta o movimento global. Ela explica o comportamento complexo da difusão em processos modernos e constitui a base dos modelos usados nos programas de simulação.

# Leis de Fick



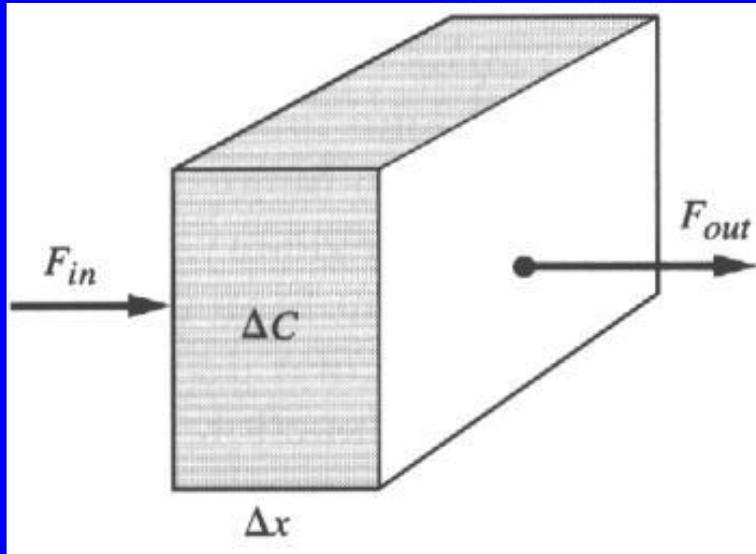
1ª Lei:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

D = coef. de difusão  
( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

- Para cristal com simetria cúbica (Si, etc), D tem o mesmo valor em todas as direções.
- Tem analogia às leis de Fourier de fluxo de calor (proporcional ao gradiente de temperatura) e de Ôhm (corrente proporcional ao gradiente de potencial).

## 2ª Lei de Fick – baseada na conservação da matéria



$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{\Delta F}{\Delta x} = -\frac{F_{out} - F_{in}}{\Delta x} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x}$$

Combinando as duas leis, obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Caso D seja constante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

A 2ª lei de Fick em 3D:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot F = \nabla \cdot (D \nabla C)$$

# Soluções Analíticas da Equação de Difusão

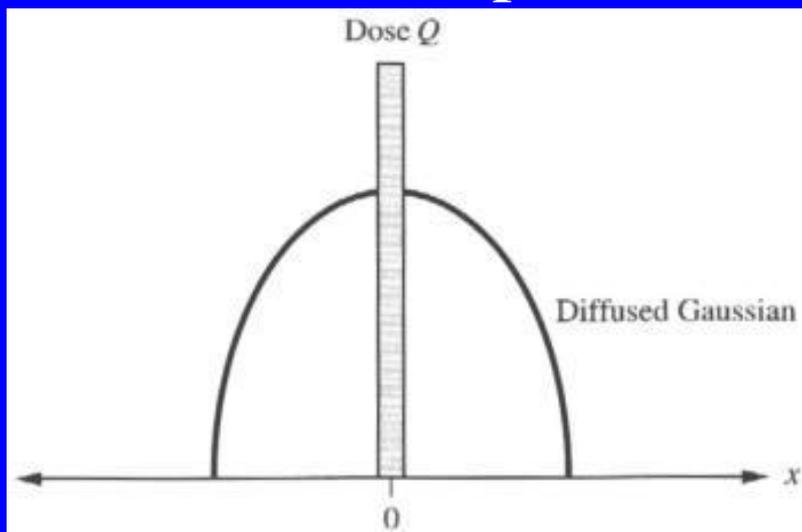
a) Caso de estado estacionário (sem variação no tempo):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow C = a + bx$$

Aplica-se por ex., ao caso da difusão da espécie oxidante no óxido, durante processo de oxidação

b) Solução Gaussiana em um meio infinito:

Considere um perfil inicial como função delta em  $x=0$ :



Condições de contorno são:

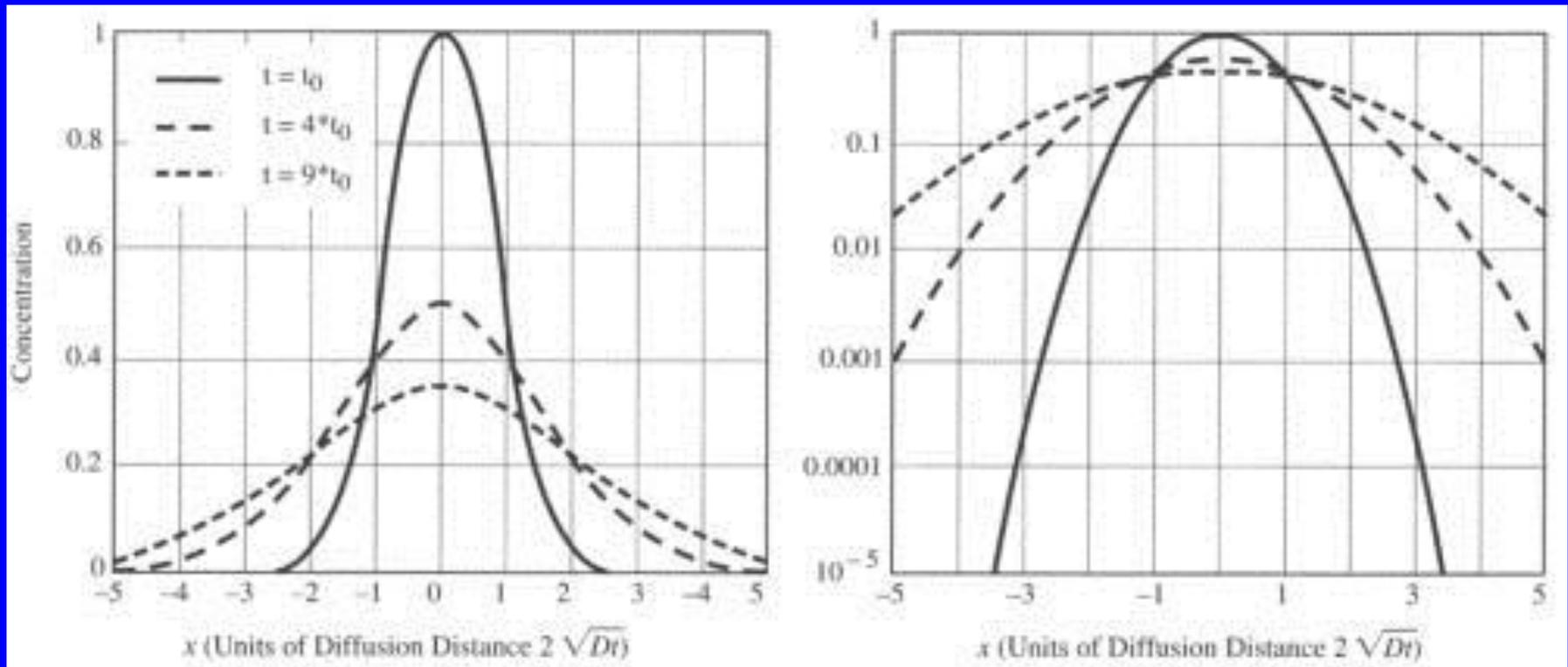
$$C \rightarrow 0 \text{ p/ } t \rightarrow 0 \text{ e } x > 0$$

$$C \rightarrow \infty \text{ p/ } t \rightarrow 0 \text{ e } x = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx = Q = \text{Dose}$$

Resolvendo a 2ª lei de Fick, obtém-se:

$$C(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = C(0, t) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$



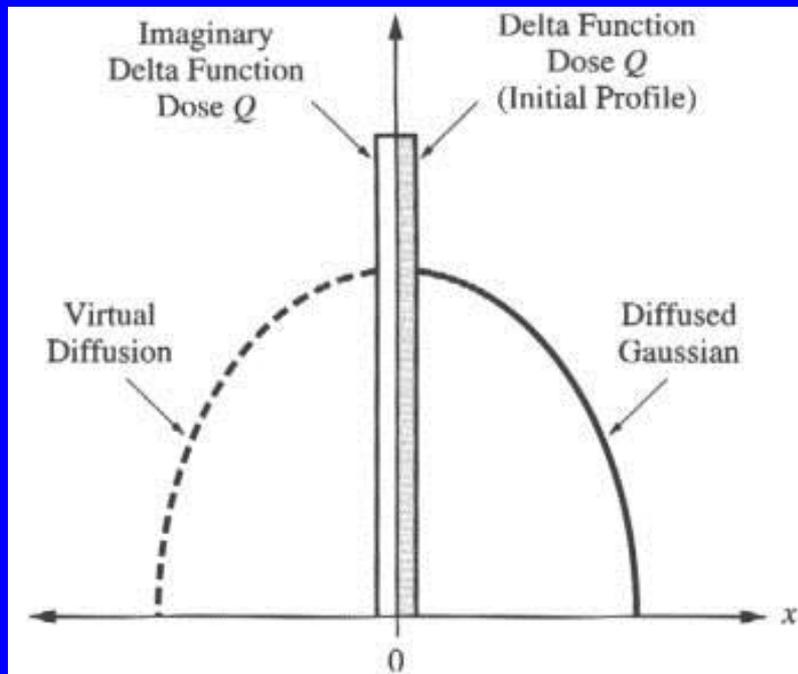
$C(0,t)$  cai com inverso da raiz de  $t$

P/  $x=2\sqrt{Dt}$  (=comprimento de difusão)  $\rightarrow C(x, t) = \frac{1}{e} C(0, t)$

## c) Solução Gaussiana próxima à superfície

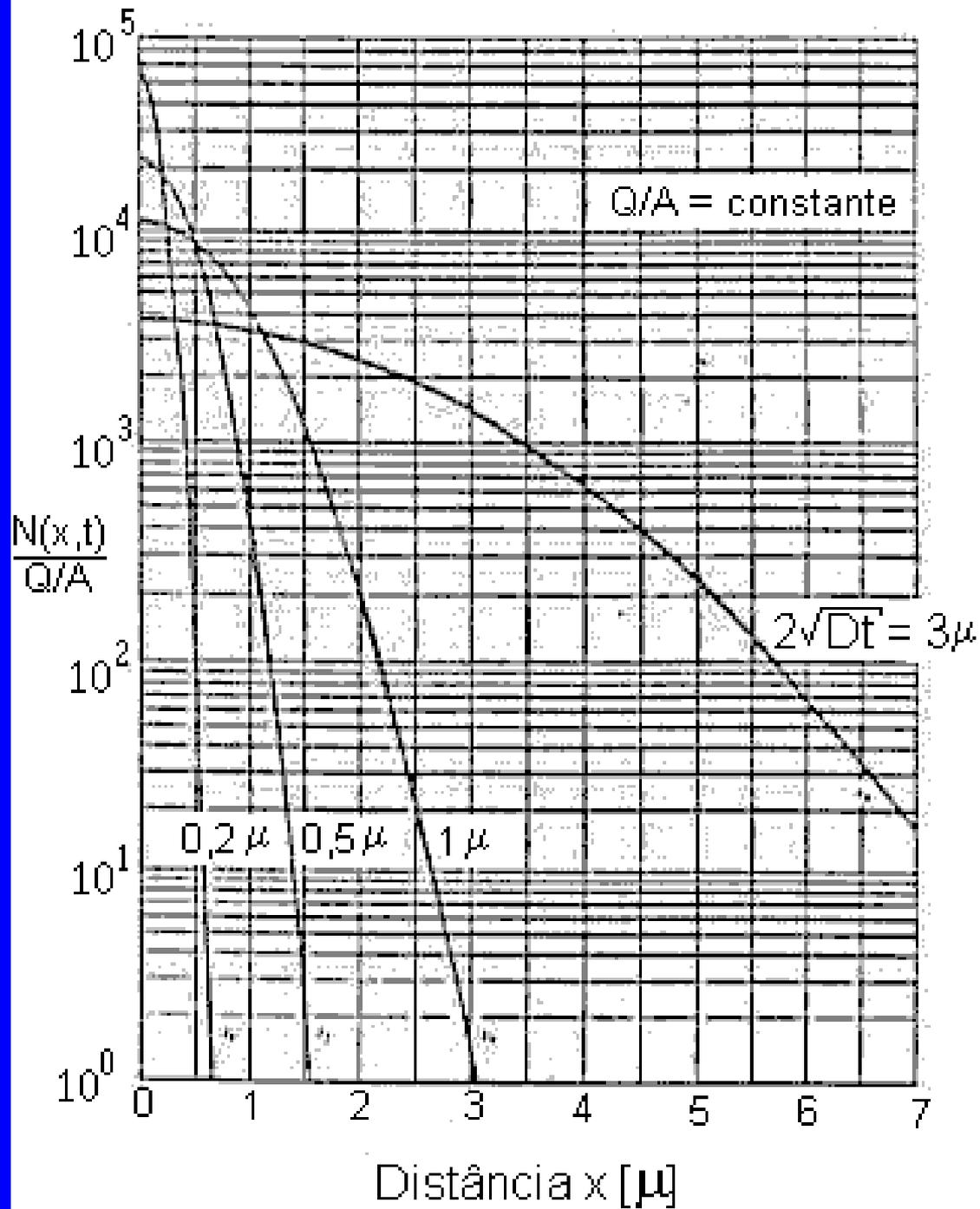
- Assumindo que não haja evaporação e/ou segregação de dopantes na superfície, podemos adotar a superfície como espelho ou refletor de dopantes. Assim, é como se tivéssemos uma dose  $2Q$  num meio infinito.

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = C(0, t) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$



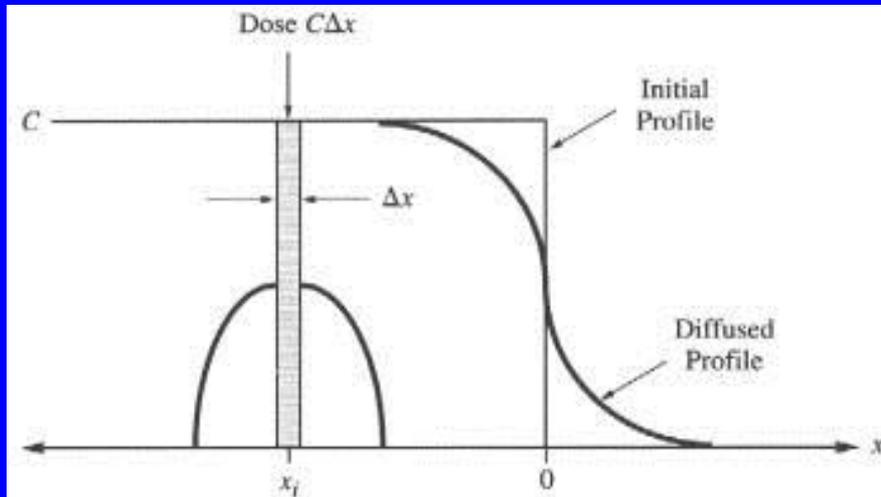
$$C(0, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Maior precisão pode ser obtida por simulação numérica.



## d) Função erro em meio infinito

- Aplica-se ao caso de termos uma região como fonte que tenha uma concentração constante no tempo. Qual a profundidade da difusão?



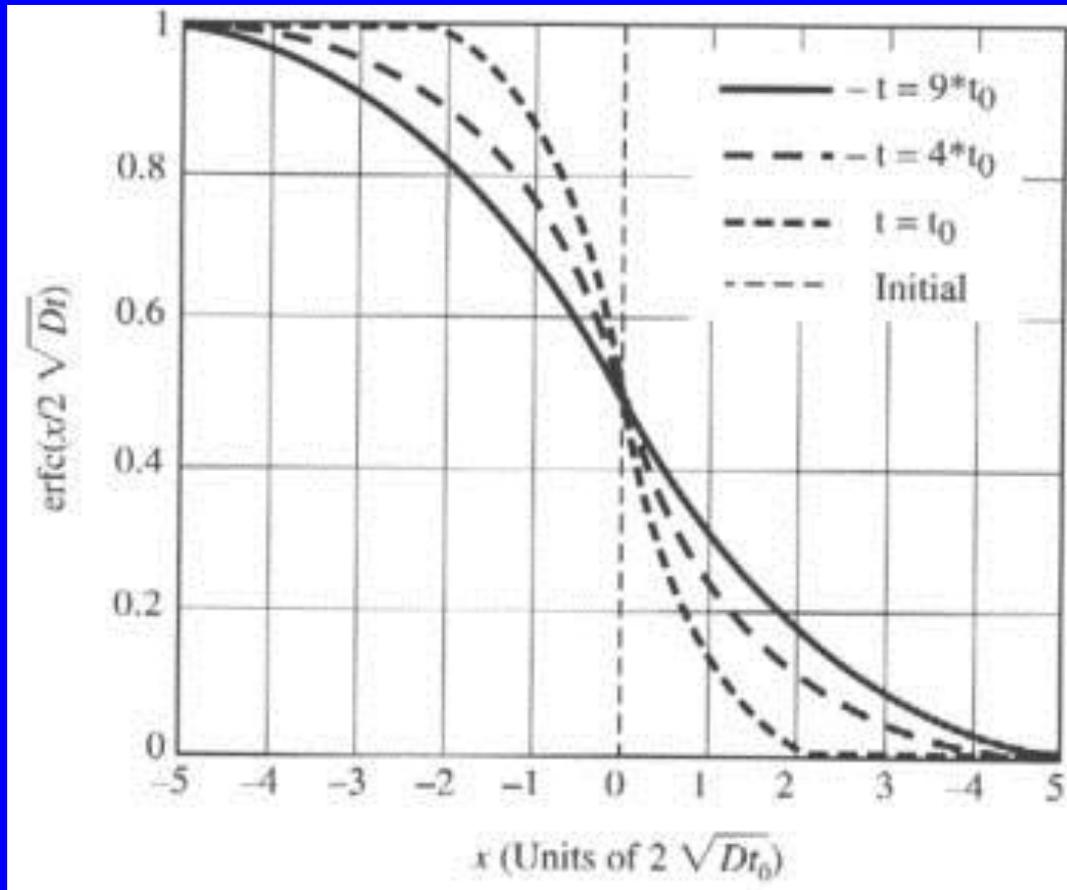
Condições de contorno:  
 $C = 0$  para  $x > 0$  em  $t = 0$   
 $C = C$  para  $x < 0$  em  $t = 0$

Podemos resolver, considerando fatias de carga  $C\Delta x$ , com soluções dadas acima, e usar superposição linear  $\rightarrow$  resulta:

$$C(x, t) = \frac{C}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = \frac{C}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

onde:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\mu}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

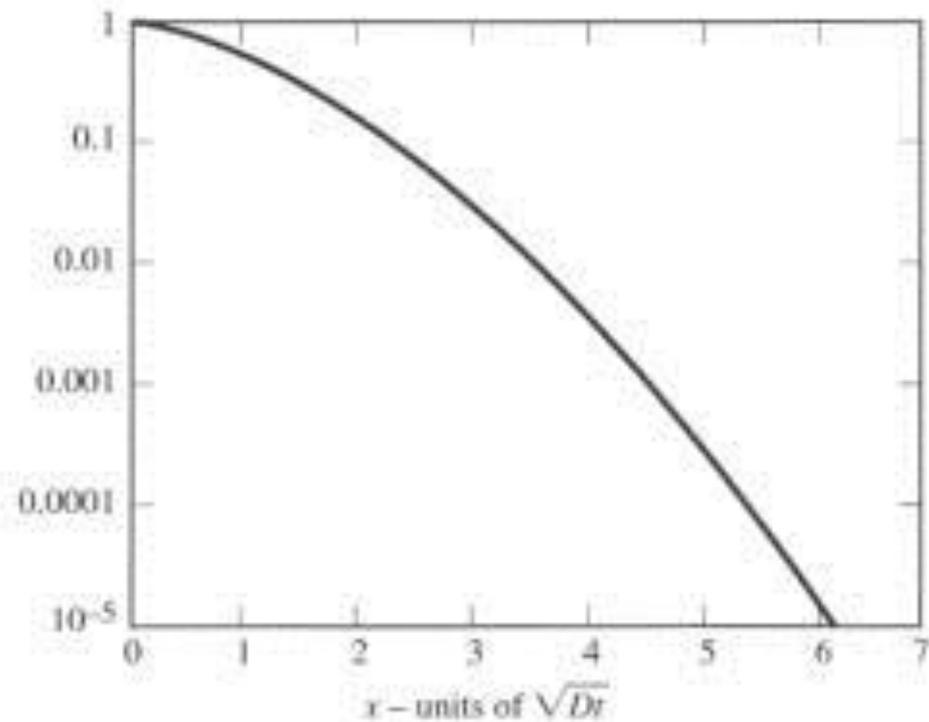
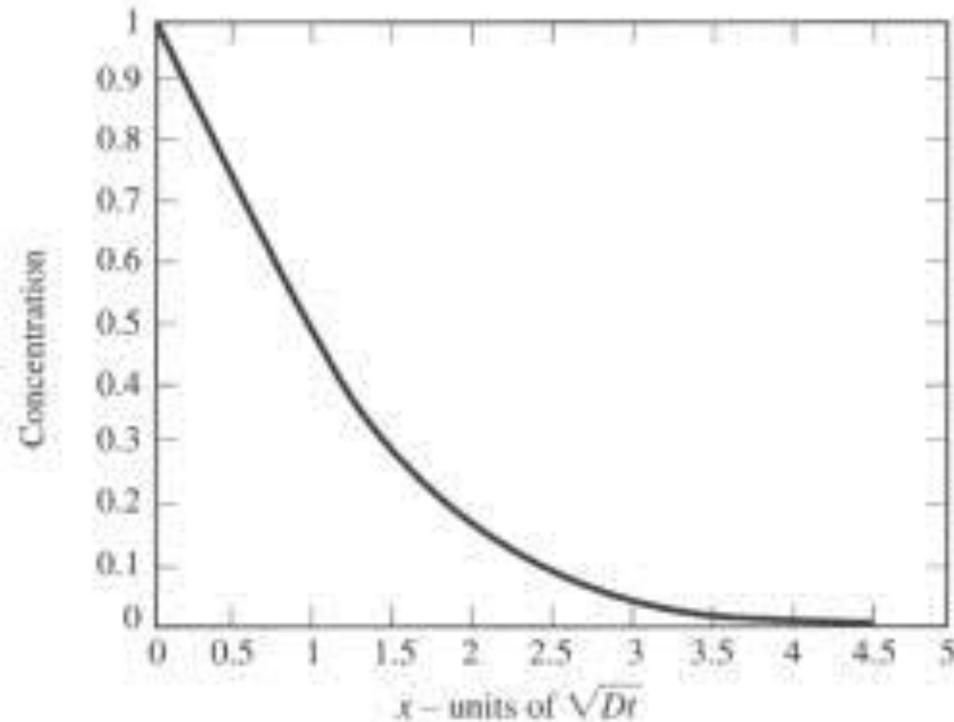


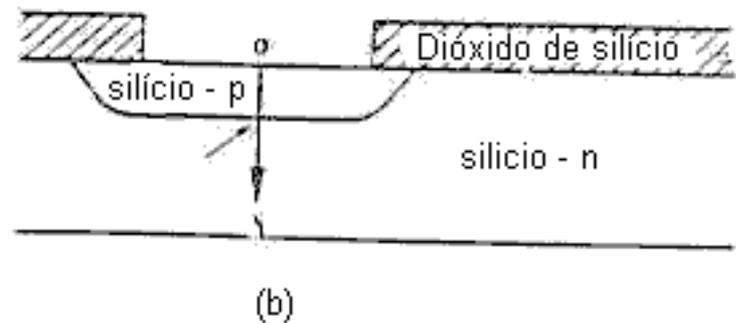
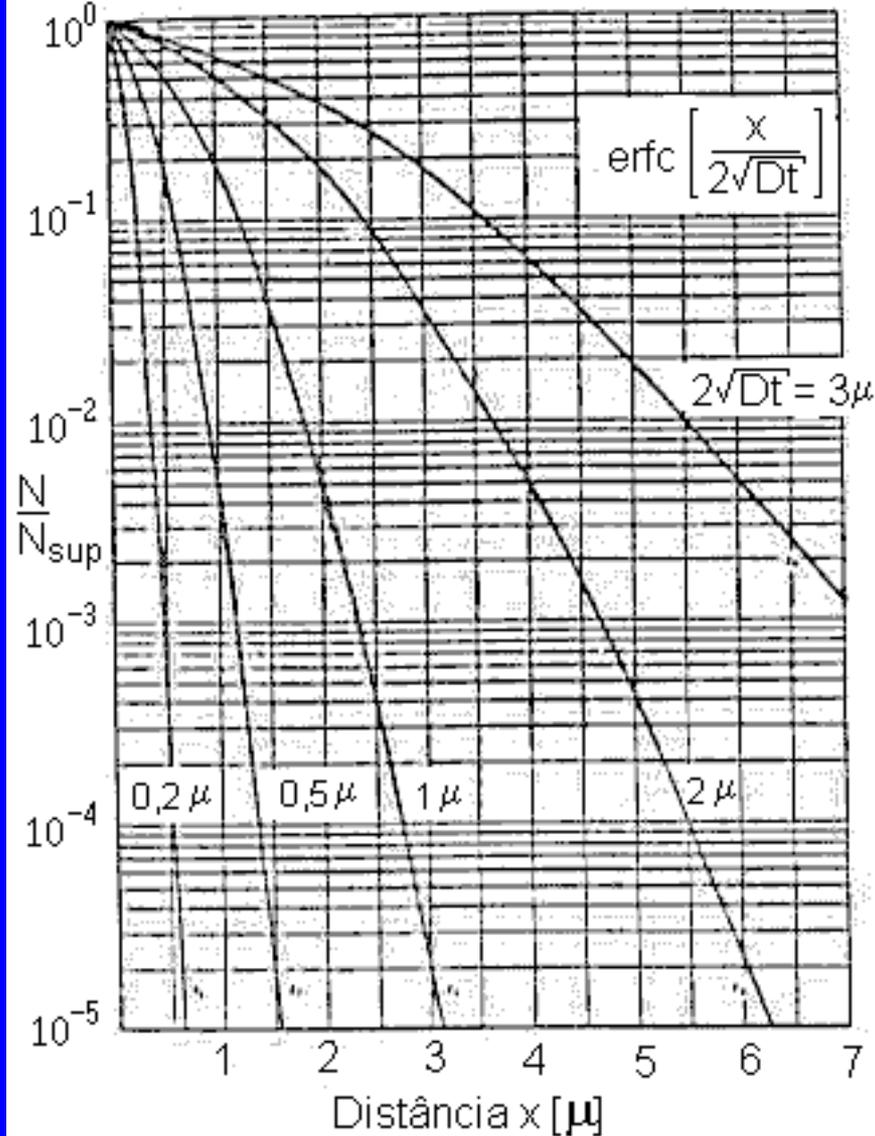
Evolução no tempo.

## e) Solução Função-Erro próximo à superfície

- Aplica-se ao caso de  $C(0,t) = C_s = \text{cte.}$
- Observe na fig. anterior, que  $C(0,t) = C/2 = \text{cte.}$
- Podemos usar a mesma solução matemática, corrigindo agora o  $C/2$  por  $C_s$ :

$$C(x,t) = C_s \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$





$$Q = \int_0^{\infty} C_s \left[ 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] dx = \frac{2C_s}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$$

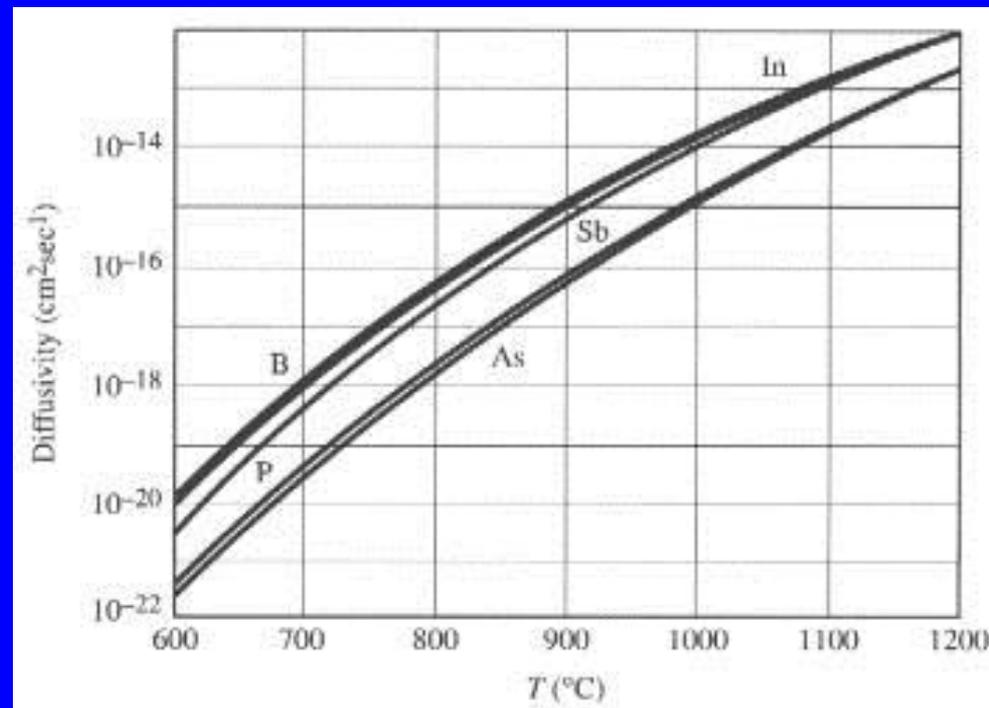
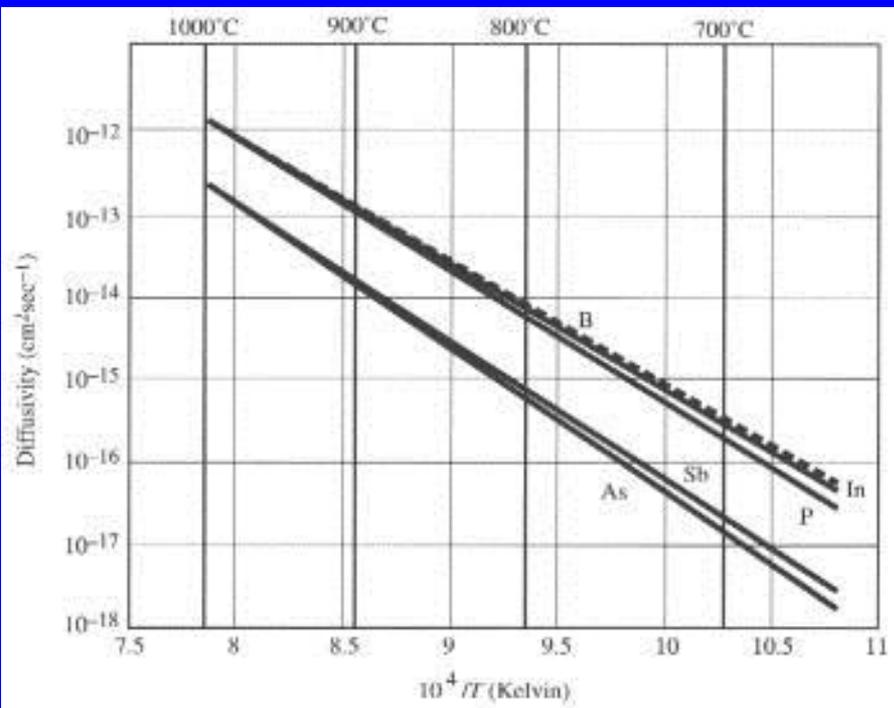
# Comentários:

- Solução função erro complementar aplica-se ao caso de fonte contínua, mantendo  $C_s = \text{cte}$  (pré-deposição)
- Solução Gaussiana aplica-se ao caso de dose constante (penetração).
- Ambas as soluções são aproximadas e eram usados no passado, com junções profundas.
- Erros:
  - D muitas vezes varia com  $C = f(x)$
  - Não considerou efeito de campo elétrico.
  - Podemos ter efeitos de segregação na superfície.
  - Processos complexos de DP's afetam a difusão.
- Solução: uso de métodos numéricos para cálculo do perfil de dopagem.

# Coeficiente de Difusão Intrínseca de Dopantes em Si.

$$D = D^0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$$

$E_A$  = energia de ativação  
(3.5 e 4.5 eV – dopantes em Si)



**Table 7-3** Intrinsic diffusivity in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  for silicon self-diffusion and of common dopants in single-crystal silicon, fitted to an Arrhenius expression

	Si	B	In	As	Sb	P	Units
$D^0$	560	1.0	1.2	9.17	4.58	4.70	$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
$E_A$	4.76	3.5	3.5	3.99	3.88	3.68	eV

Intrínseco depende da Temperatura. Ex.:  $n_i(\text{Si}, 1000^\circ\text{C}) = 7.14 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Se dopagem  $< n_i \Rightarrow$  intrínseco.

Caso contrário, Si extrínseco  $\Rightarrow$  D será afetado (aumenta).

As e Sb – difusão lenta;      P, B e In – difusão rápida.

Junções rasas:

$n^+$  - usar As (D  $\downarrow$  e solubilidade  $\uparrow$ )

$p^+$  - usar B (único c/ solubilidade  $\uparrow$ , porém D  $\uparrow$ )

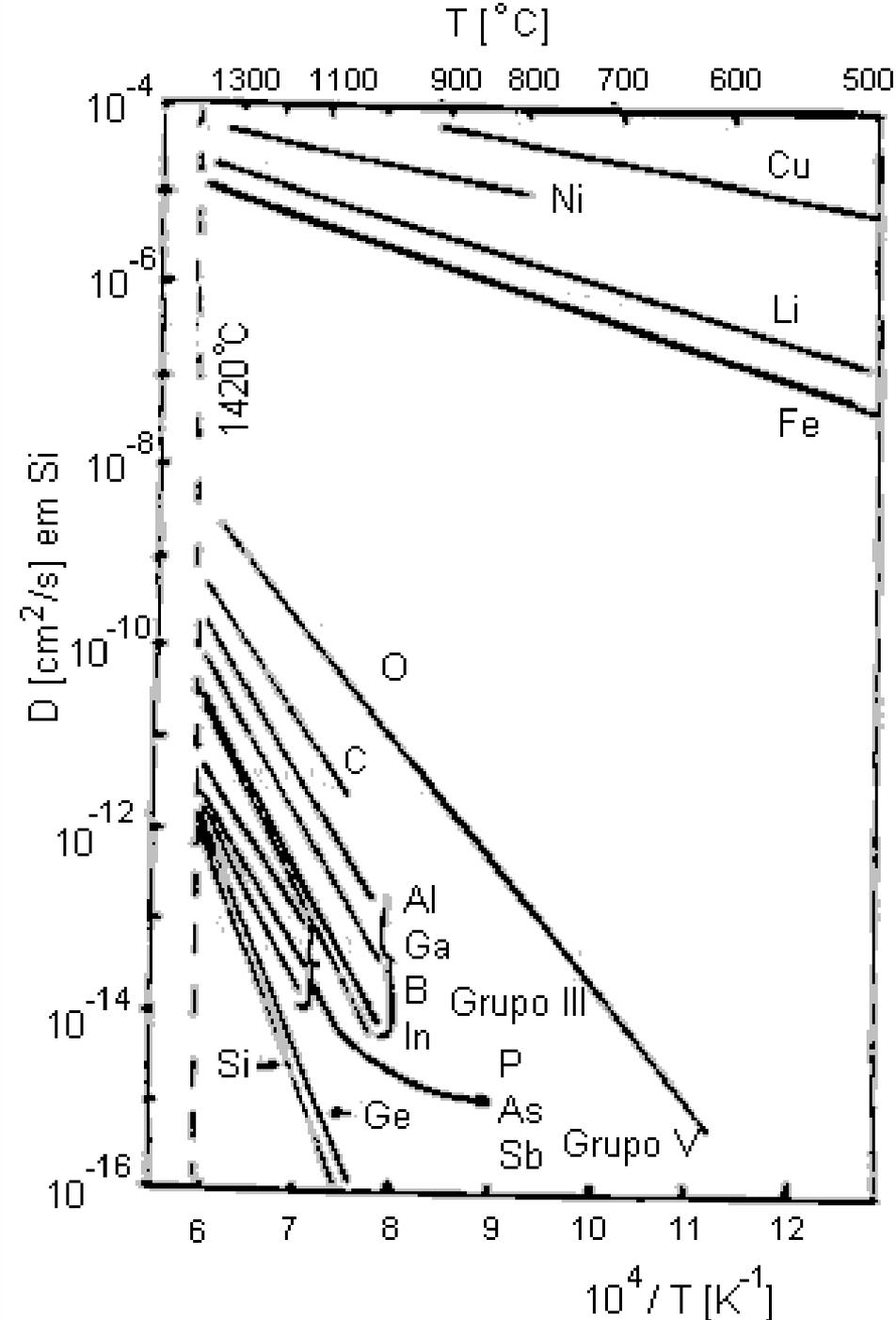
$D \times 10^4/T$  para vários elementos .

⇒ Metais:  $D \uparrow\uparrow$  e  $E_A \downarrow$

⇒ Extrapolação p/  $T=\text{amb.}$

⇒ Metais: 1 deslocamento a cada min.

⇒ Dopantes: 1 deslocamento a cada  $10^{45}$  anos!



# Efeito de Etapas Sucessivas de Difusão

- a) Caso de várias etapas na mesma temperatura:

$$(Dt)_{ef} = Dt_1 + Dt_2 + \dots$$

O produto efetivo  $Dt =$  pacote térmico

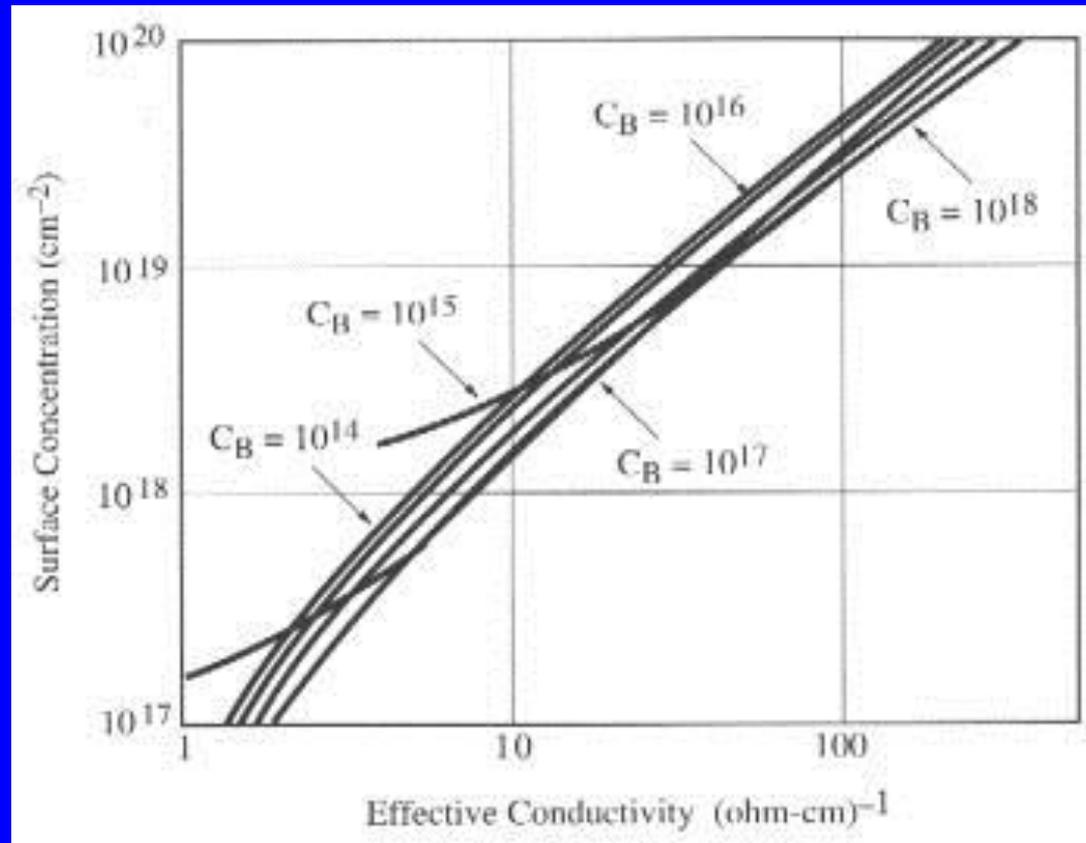
- b) Caso de etapas em temperaturas distintas:

$$(Dt)_{ef} = D_1 t_1 + D_2 t_2 + \dots = D_1 t_1 + D_1 \left( t_2 \frac{D_2}{D_1} \right) + \dots$$

Como  $D$  aumenta exponencialmente, pode-se desprezar as etapas a mais baixas temperaturas.

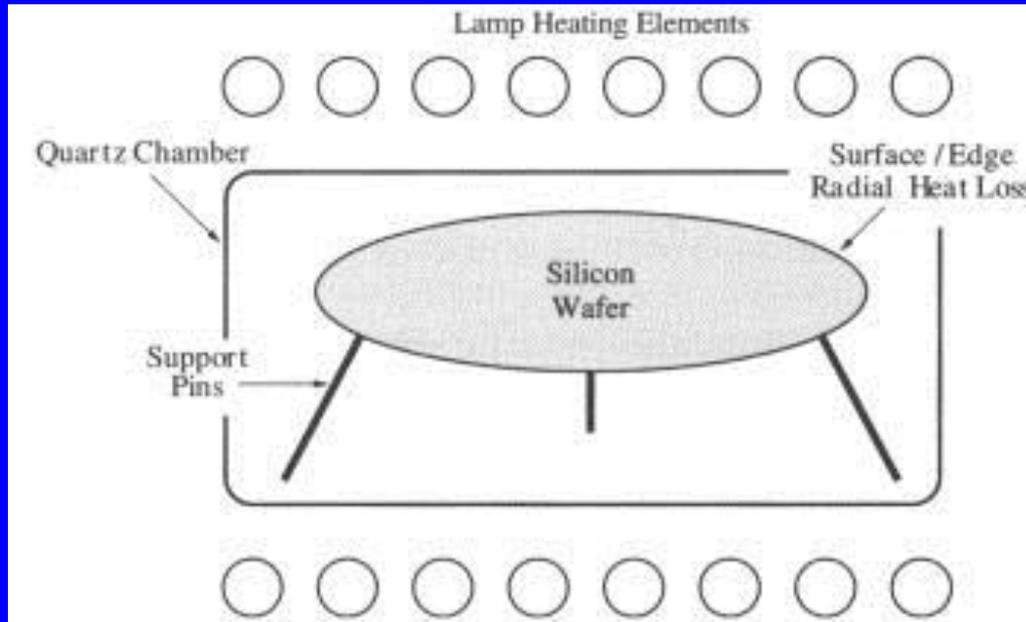
# Projeto e avaliação de camadas difundidas

- Parâmetros importantes:  $R_S$ ,  $C_S$ ,  $x_J$ .
- Os 3 parâmetros são interdependentes. Dois são suficientes para definir um perfil erfc ou Gaussiano.
- Ex.: curvas de Irvin:



## 8.3 Métodos de Manufatura e Equipamentos

- Fornos térmicos:  $T = 800$  a  $1100$  °C
- Se ambiente inerte:  $N_2$  ou Ar  $\rightarrow$  apenas penetração.
- Recomenda-se usar uma capa de óxido ou similar, para proteger a superfície e evitar evaporação de dopante.
- Para  $x_j \downarrow \Rightarrow Dt \downarrow \Rightarrow RTA$



Taxa  $\sim 100$  °C/s.  
T uniforme em ms.  
t típico = 1 a 100 s  
Requer projeto especial para compensar perda de calor na borda  $\rightarrow$  slip lines.

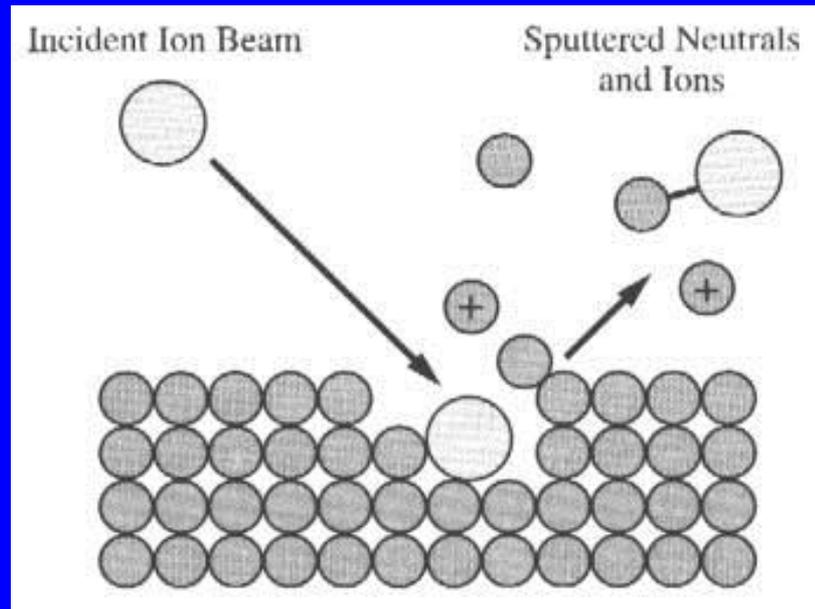
**Table 7-4** Summary of furnace and RTA diffusion and annealing system characteristics

<b>Furnace</b>	<b>RTA</b>
Batch	Single wafer
Long time	Short time
Slow ramp	Fast ramp
Long stabilization	Short steady state
Excellent temperature control	Accurate temperature control difficult

- Para reduzir mais ainda o pacote térmico → usar “spike annealing” ou “laser annealing”.

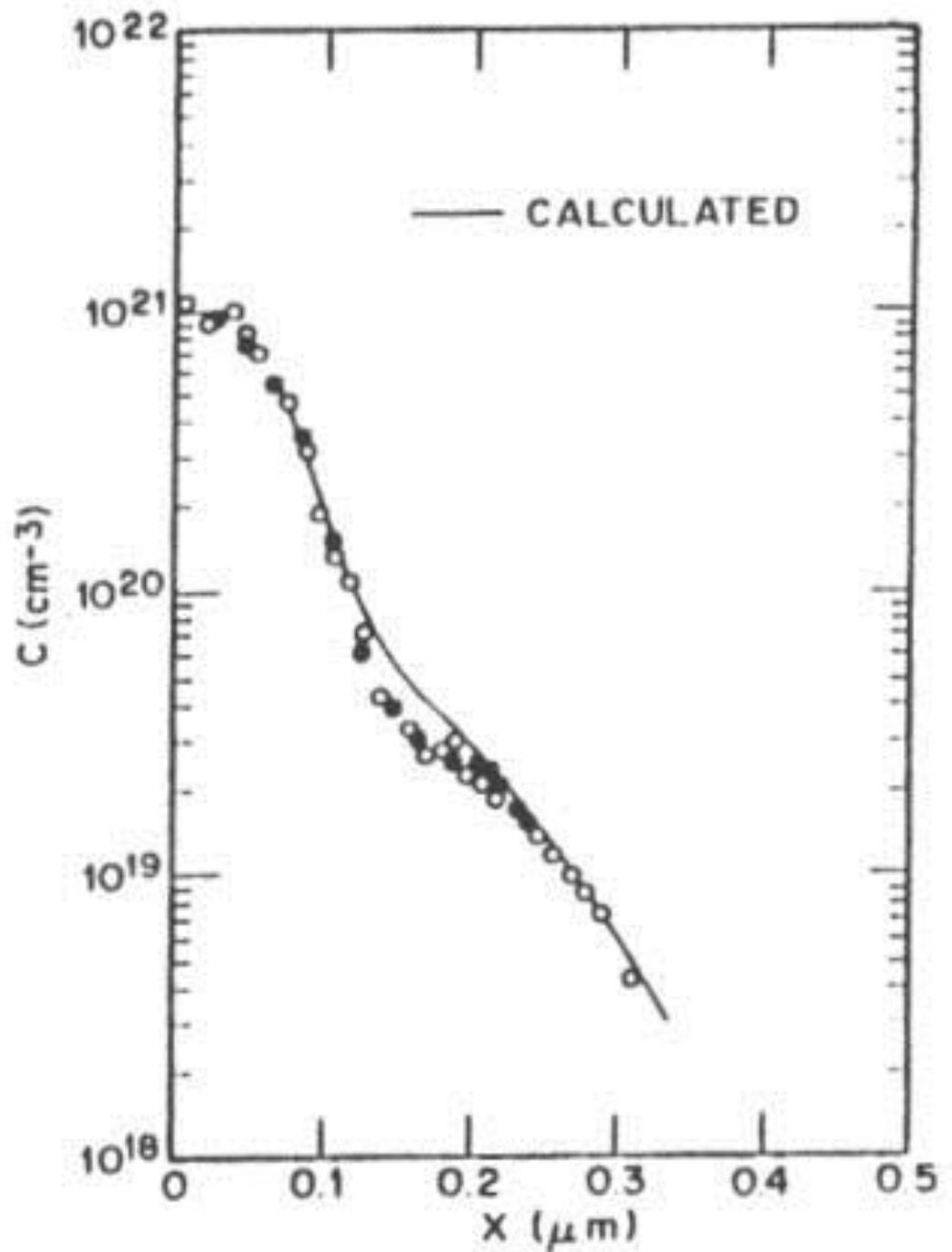
## 8. 4 Métodos de Caracterização

### a) SIMS



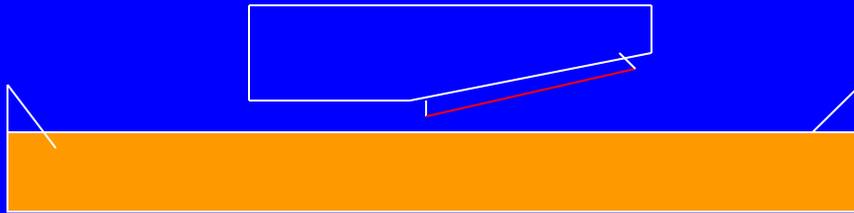
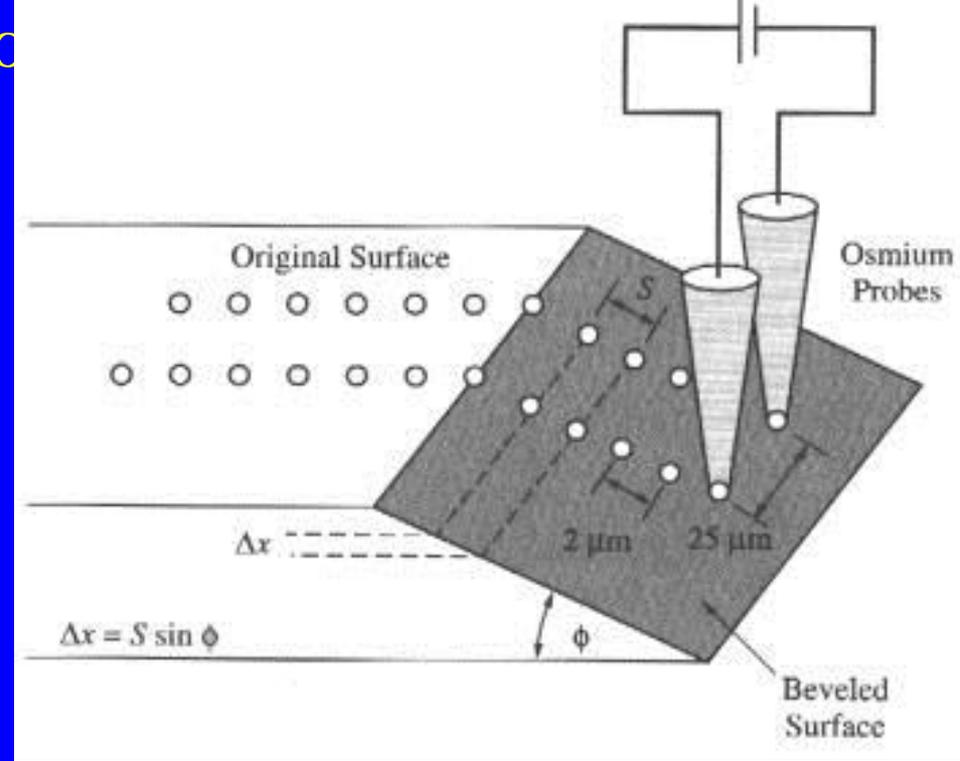
[O] p/ B e In  
[Cs] p/ As, P e Sb  
-melhora ionização  
E = 1 a 15 keV

- Resulta num perfil químico ( $\geq$  perfil elétrico)
- Sensibilidade  $\sim$  ppm, ou seja,  $10^{16}$  a  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>.
- [O] apresenta menos “knock on” (= perda de resolução em profundidade), comparado ao [Cs] (mais pesado)
- Difícil medir próximo à superfície (junção rasa)  $\rightarrow$  reduzir energia p/ 200 eV a 5 keV.

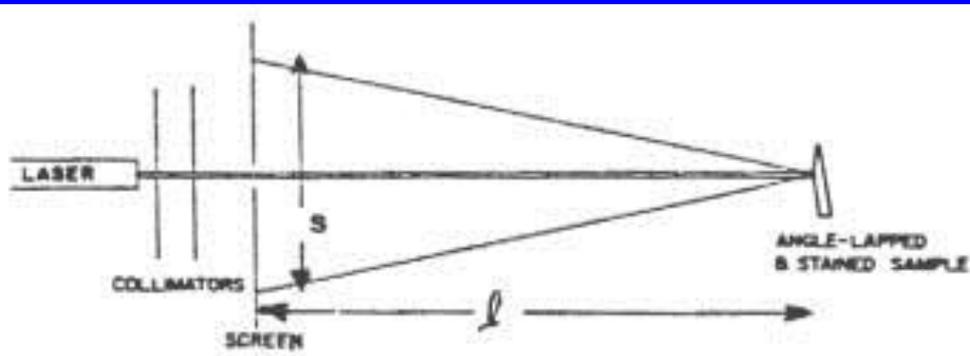


## b) Resistência de Espalhamento

- Desbaste em ângulo (pasta diamantada)  $\theta = 8$  e  $34^\circ$
- Medida do ângulo: óptica ou por perfilômetro.
- $R(y)$  permite calcular  $C(x)$
- $C(x)$  = concentração eletricamente ativa

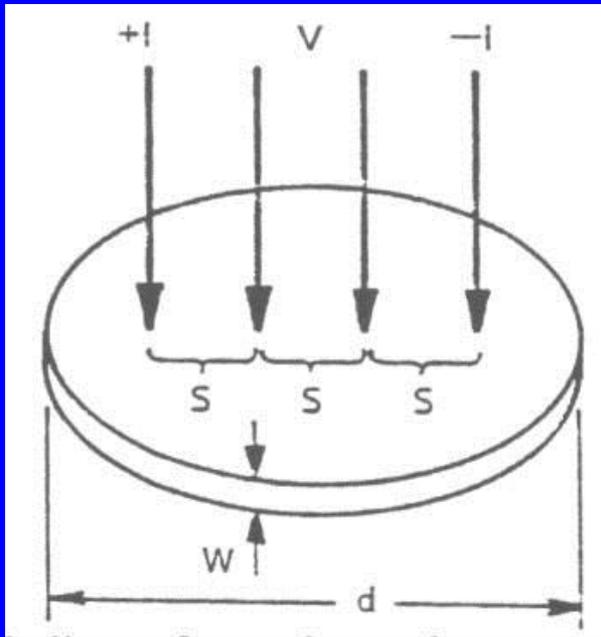


- Pontas: bom contato sem penetrar muito no Si (arte)
- Passar pontas em pasta diamantada – rugosidade.
- Diferença entre SIMS e SRP =  $C(x)$  não ativa



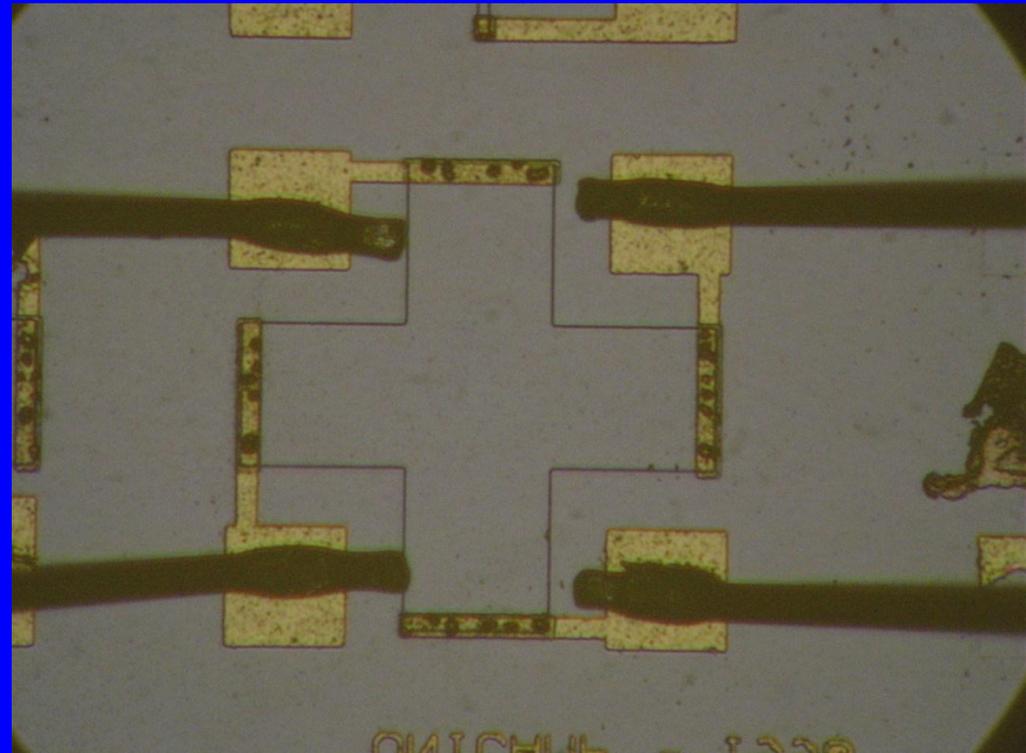
## c) Resistência de Folha – $R_s$ [ $\Omega/\square$ ]

- Método de 4 pontas – limitado para junções rasas, pois as pontas perfuram a junção.



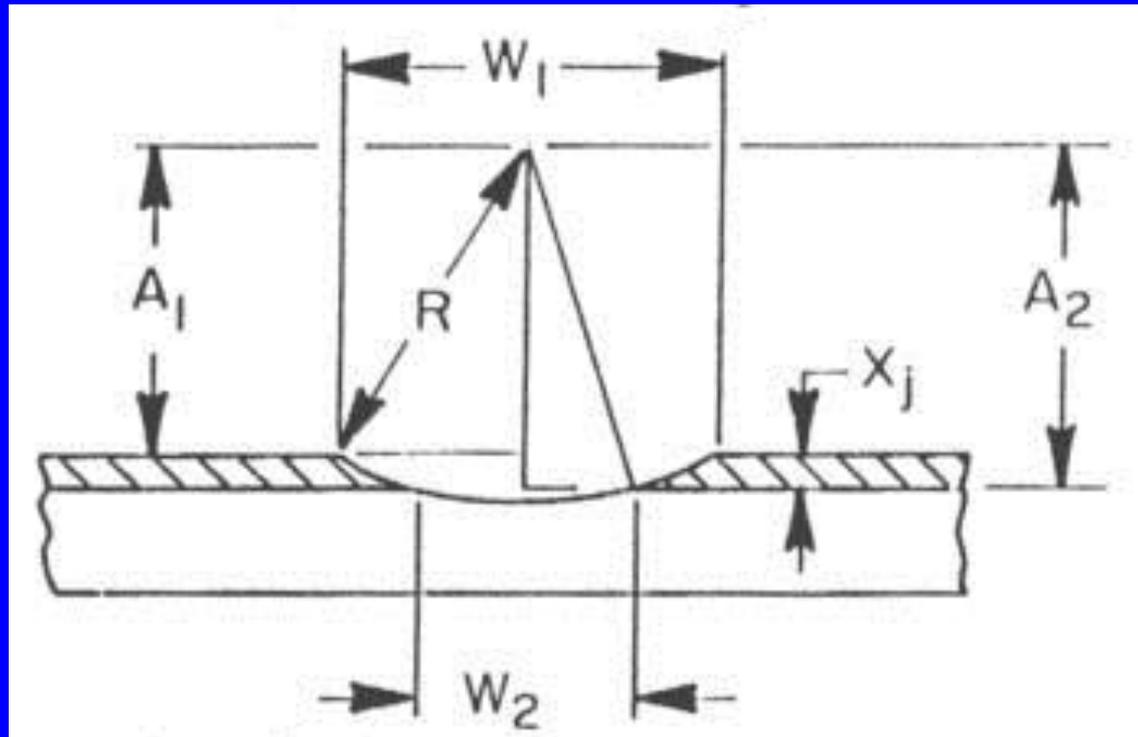
$$R_s = \frac{\rho}{x_j} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} (\Omega / sq)$$

- Método da estrutura Van der Pauw:



## d) Profundidade de Junção - $x_j$

- Desbaste cilíndrico
- Revelação química – coloração:
  - Camada n: sol.  $\text{CuSO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{luz}$  (dep. Cu)
  - Camada p: sol.  $\text{HF} + \text{HNO}_3$



## e) Capacitância versus Tensão

- Na região de polarização:  $C = f(V)$ ,  $x_D = f(V)$ ,  $x_D = f(N)$
- Cálculo permite extrair  $N(x)$  da curva C-V.
- Aplica-se a dopagens médias, como na região de canal e de isolamento.

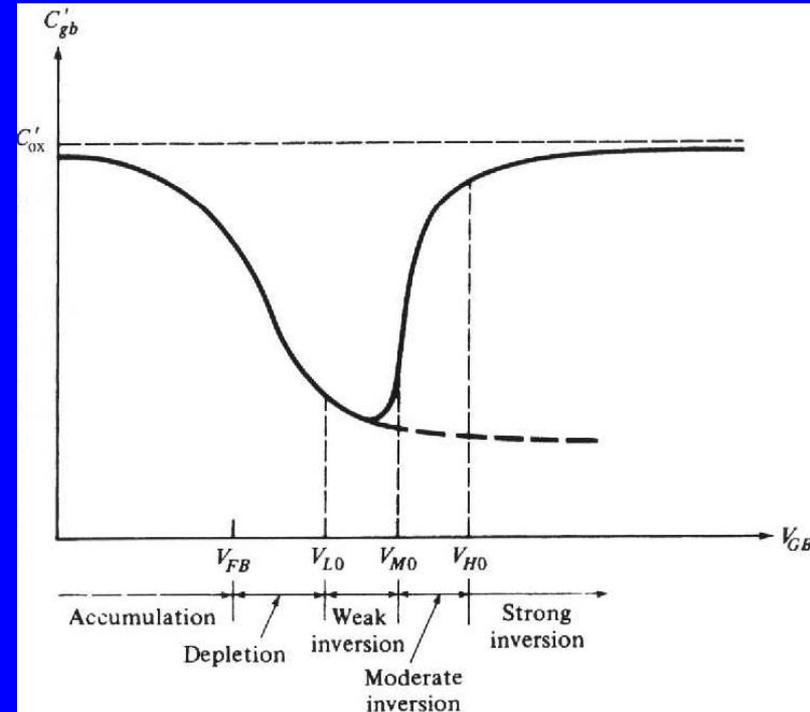
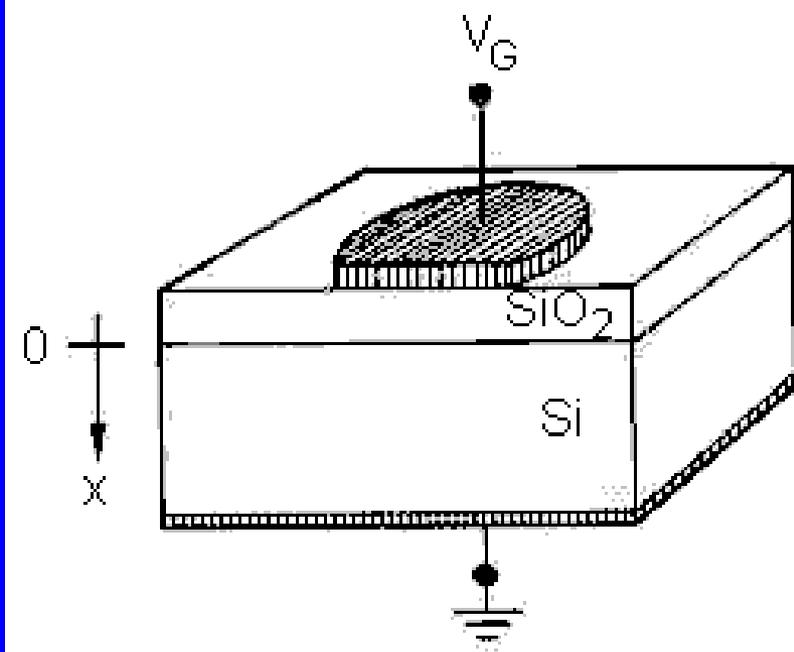
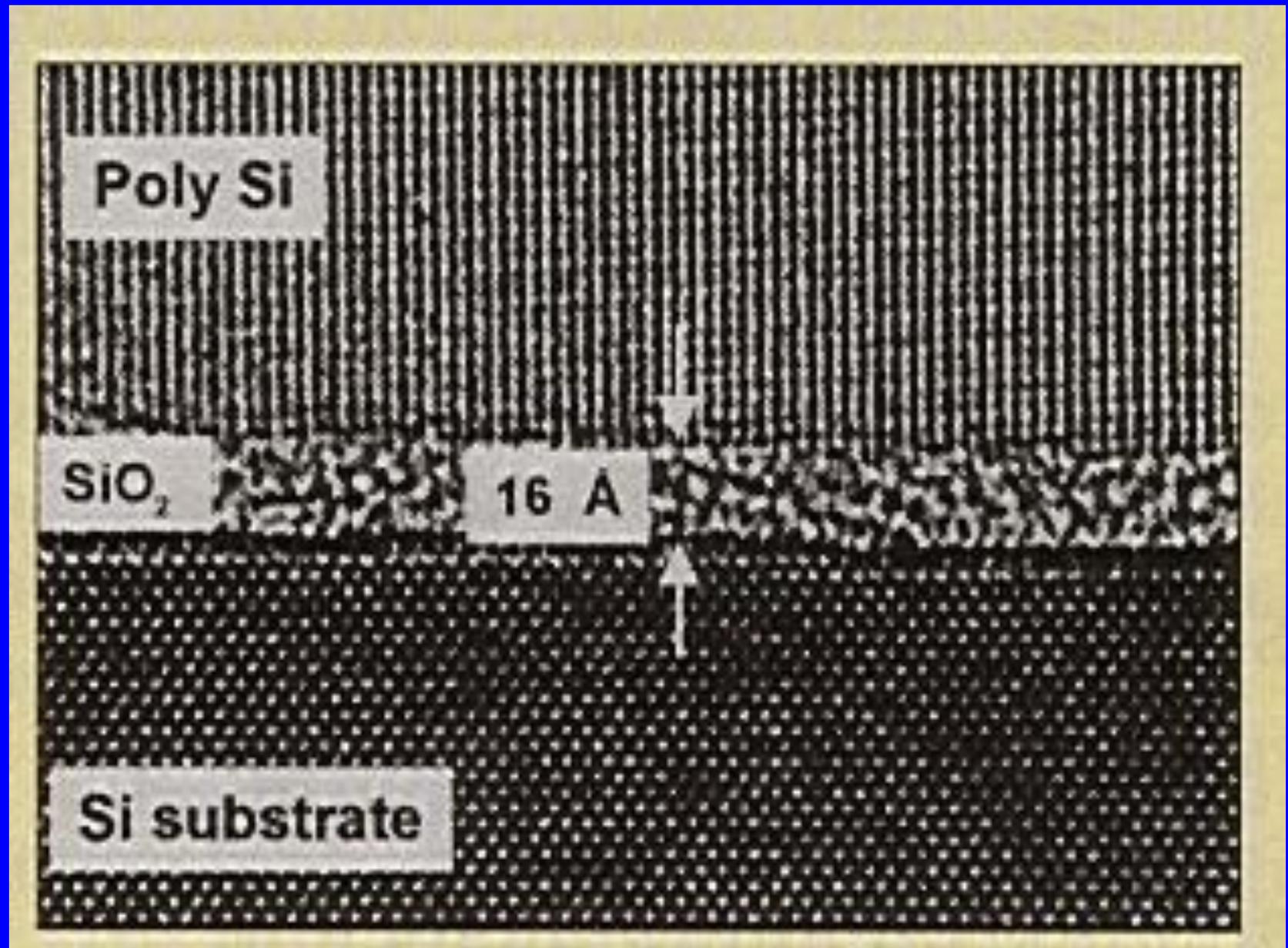
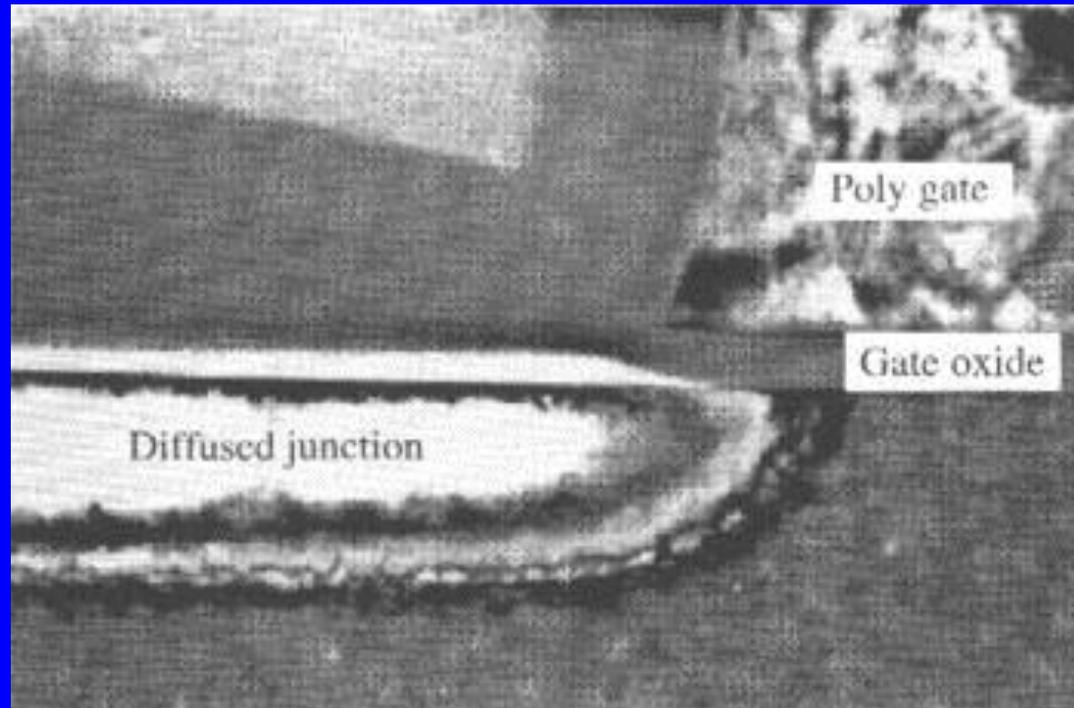


FIGURE 2.18

## f) Secção em corte TEM



## Extensão de TEM para análise qualitativa 2D de perfil de junção:



- Etching seletivo, taxa dependente de nível de dopagem, revela o perfil.
- Usa-se etching em  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:40:20$
- Preparação de amostra para TEM é uma arte e consome muito tempo.

## g) Medida Elétrica 2D Usando Microscopia de Ponta de Prova de Varredura.

- Medidas elétricas medem portadores e não a posição dos dopantes.
- Distância média entre dopantes: 1.3nm ( $10^{20}$ ), 6.2nm ( $10^{18}$ ) e 28.8nm ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Portadores não acompanham estas distâncias e são espalhados.
- *Scanning Probe Methods* derivam de STM.
- *Scanning Capacitance* e *Scanning Resistance Probes* derivam de AFM apresentam grande potencial. Necessita desbastar em ângulo e depositar fina camada de óxido. Mede-se capacitância MOS da ponta vs (x,y)

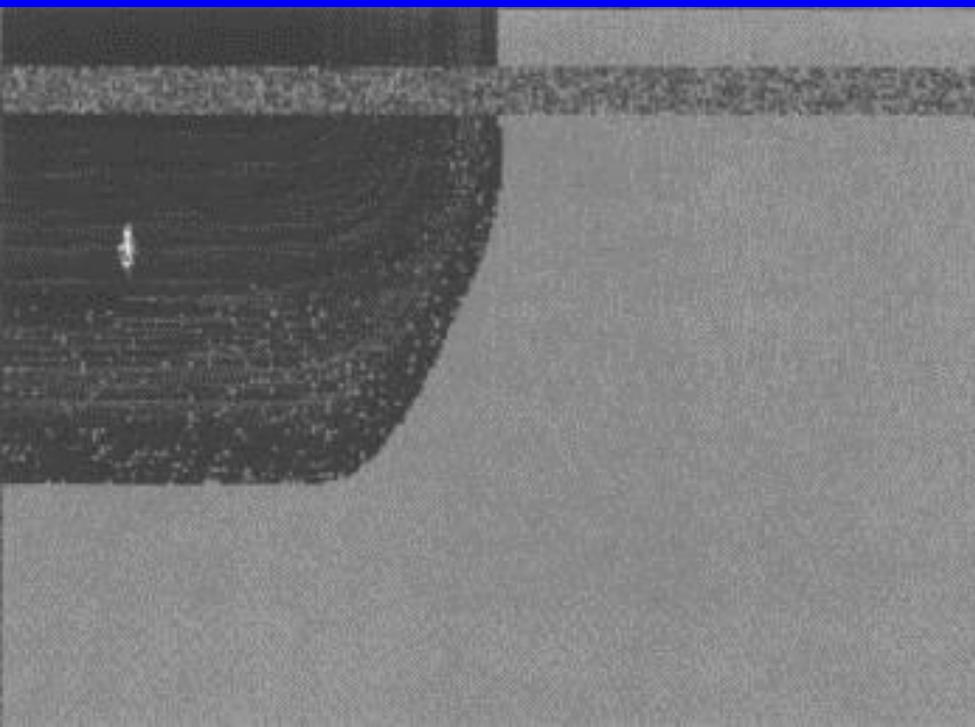
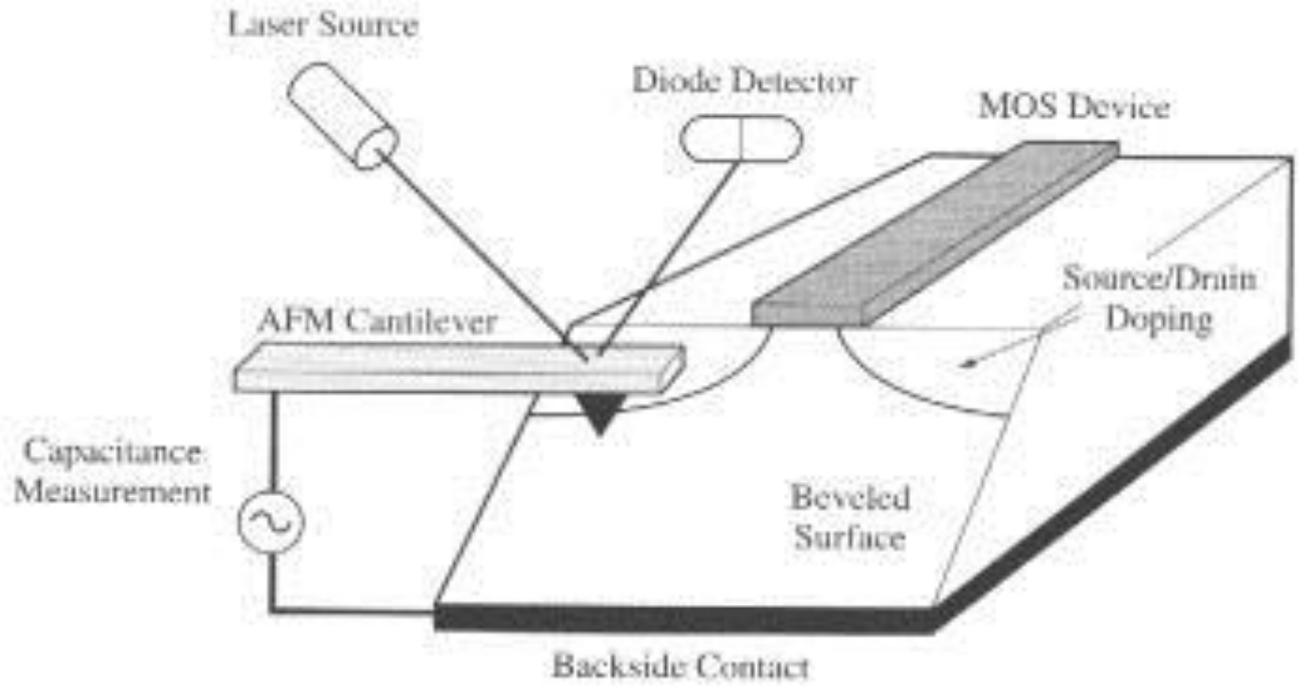


Imagem SCM de amostra de Si c/ I/I de  $^{31}\text{P}^+$  50keV,  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  e RTA de 1050C, 30s.

Alternativa: usar AFM para medir função trabalho, que depende da dopagem.

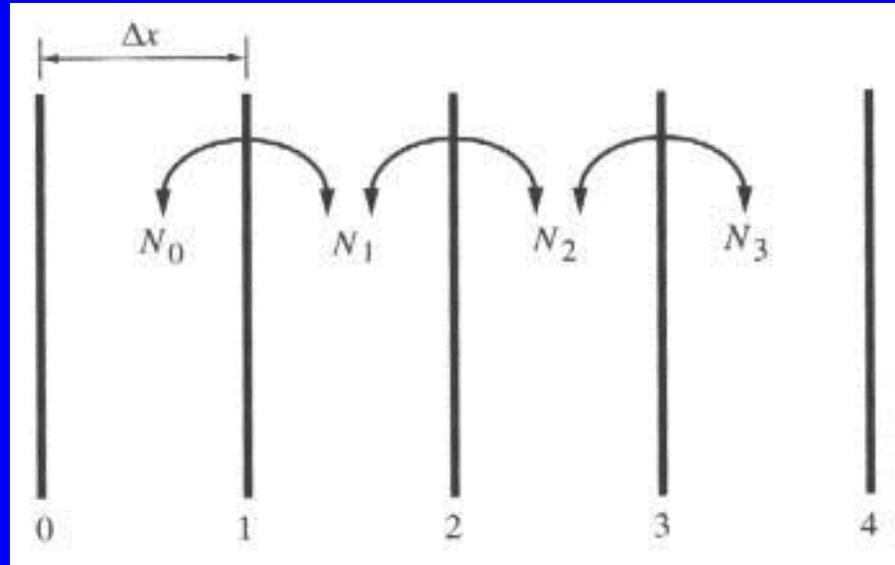
## h) Medida Elétrica Inversa

- Compara-se medidas elétricas I-V e C-V com resultados de simulação.
  - Como simulação elétrica é bem confiável (equações de semicondutores são bem conhecidos), qualquer diferença pode ser atribuída a erro na simulação de dopagens (modelos de difusão, interação dopante/DP não são tão bem entendidos)
- ⇒ ajustar parâmetros do modelo de difusão (não é muito simples).

# 8.5 Modelos e Simulação

- Necessitamos simuladores de processos:
  - Métodos numéricos
  - Modelos físicos sofisticados de difusão.
- SUPREM IV – 2D e versões comerciais
  - Considera vários efeitos que afetam D

## 8.5.1 Soluções Numéricas da Eq. de Difusão



- Cada fatia contém  $N_i \text{ cm}^{-2}$ , ou seja,  $N_i = C_i \Delta x \text{ (cm}^{-3} \cdot \text{cm)}$ .
- Os átomos vibram  $c/ v_d \sim 10^{13} \text{ Hz}$  em Si, freq de Debye.
- Se  $E > E_b$  (barreira), o átomo muda de sítio.
- Freq. de pulos: 
$$v_b = v_d \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$
- Metade dos átomos que pulam, irão para direita ou esquerda.

- O fluxo de átomos através do plano 2 por ex., será:

$$F = -\frac{v_b}{2} (N_2 - N_1) = -\frac{v_b}{2} \Delta x (C_2 - C_1) = -\frac{v_b}{2} \Delta x^2 \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

- onde:

$$D = \frac{v_b}{2} \Delta x^2$$

- Como calcular a evolução da difusão?

- Considere o plano  $i$ . Átomos dos planos  $i-1$  e  $i+1$  irão trocar átomos pelos fluxos nas 2 interfaces, no intervalo  $\Delta t$ .
- A nova densidade de átomos no plano  $i$  será:

$$N_i^+ = N_i + \frac{v_b}{2} \Delta t (N_{i-1} - 2N_i + N_{i+1})$$

$$C_i^+ = C_i + \frac{v_b}{2} \Delta t (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})$$

Substituindo por  $D$ , obtemos:

$$C_i^+ = C_i + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})$$

- Esta é a equação básica para cálculo de difusão por método numérico.
- Falta escolher  $\Delta x$  e  $\Delta t$  apropriados: -  $\Delta x$ , para não distorcer o perfil (linear entre 2 pontos), e, -  $\Delta t$  suficientemente pequeno relativo ao tempo total.
- Um limite para  $\Delta x$  e  $\Delta t$ :

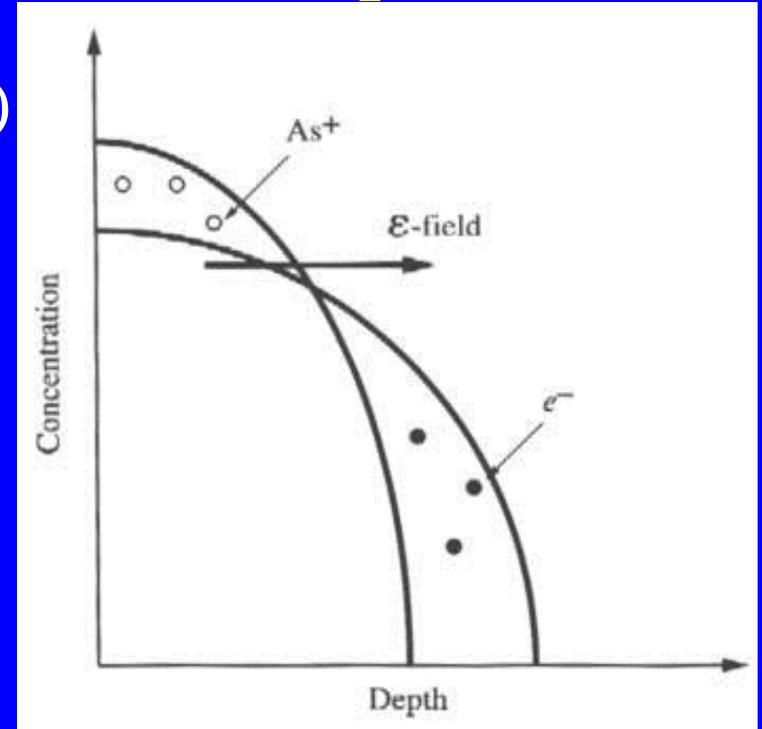
$$\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} = \frac{1}{2} \Rightarrow C_i^+ = \frac{1}{2} (C_{i-1} + C_{i+1})$$

- Se  $\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} > \frac{1}{2} \Rightarrow C_i^+$  oscila  $\Rightarrow$  instável!

- O método permite ter D diferente em qq p<sup>to</sup>.

## 8.5.2 Leis de Fick com Efeitos de Campo Elétrico

- Para  $C \uparrow \uparrow \Rightarrow$  extrínseco (T dif.)  
 $\Rightarrow$  “junção”  $\Rightarrow$  campo elétrico  
 $\Rightarrow$  fluxo adicional de átomos,  
 $F' = Cv$ , onde  $v$  é a velocidade devido à força do campo  $\Rightarrow$



$$F_{total} = F + F' = -D \frac{\partial C}{\partial x} + Cv \Rightarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$v = \mu \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$\psi = -\frac{kT}{q} \ln \frac{n}{n_i}$$

$$\mu = \frac{q}{kT} D$$

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} - DC \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{n}{n_i}$$

Como:  $\frac{\partial}{\partial x} \ln x = \frac{1}{x} \Rightarrow$

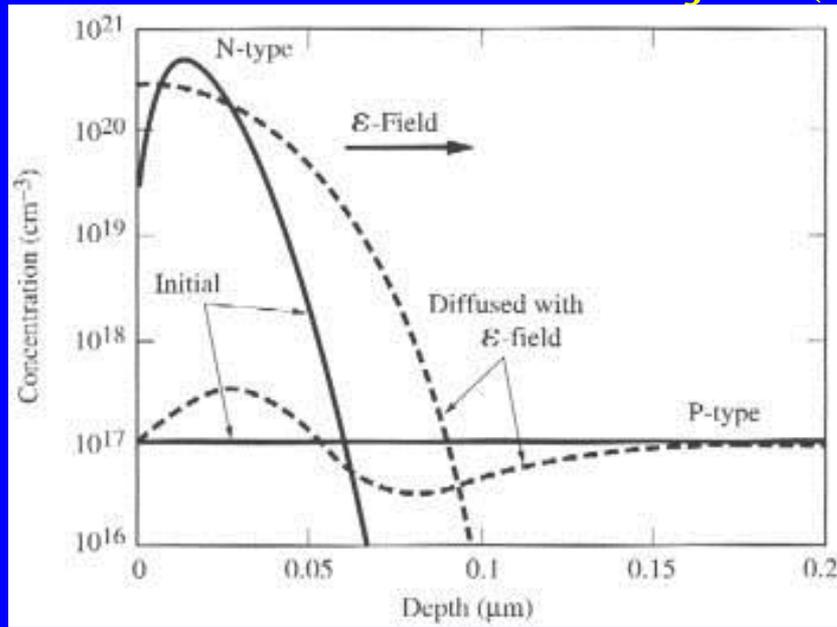
$$F = -DC \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( C \frac{n}{n_i} \right)$$

- Esta é a equação que SUPREM resolve em equilíbrio – útil mesmo quando múltiplos dopantes contribuem para o campo.
- Quanto o campo aumenta a difusão?

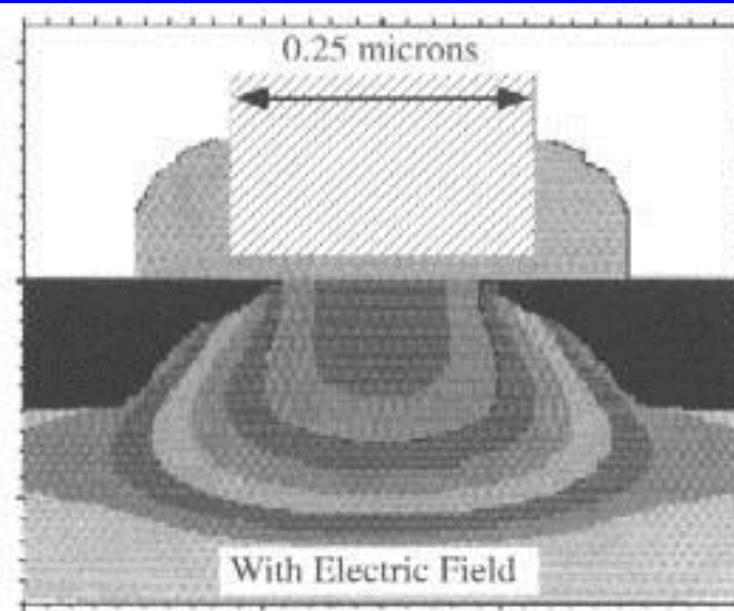
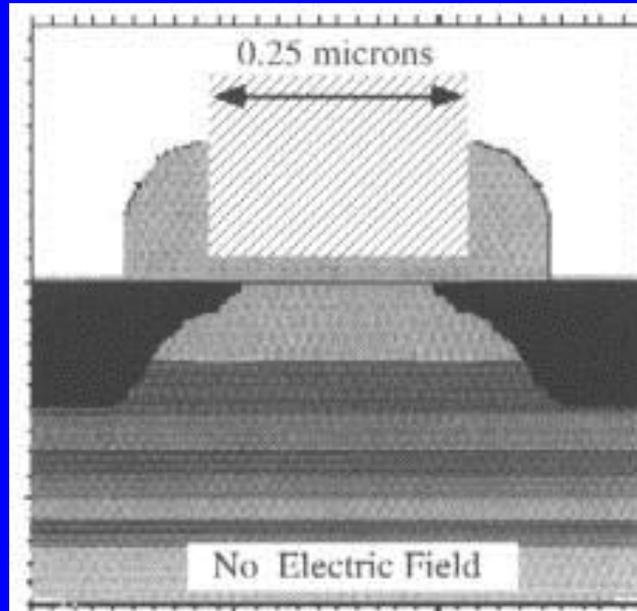
$$F = -hD \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ onde } : C = |N_D - N_A|$$

$$h = 1 + \frac{C}{\sqrt{C^2 + 4n_i^2}} \Rightarrow 1 \leq h \leq 2$$

# Exemplo de efeito do campo sobre o dopante de menor concentração (original = cte):



- Simulações de Boro no canal nMOS, sem e com efeito de campo elétrico.
- Diferença muito importante para pequenas dimensões!



# 8.5.3 Leis de Fick com Difusão Dependente de Concentração

- Ex. dif.  $c/C_S = \text{cte}$ ,  $10^{18}$  e  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

$p/C < n_i$ ,  $\text{erfc}(x)$  OK, porém  $p/C \gg n_i$ ,  $D$  maior q<sup>do</sup>  $C \uparrow \Rightarrow$  perfil tipo caixa.

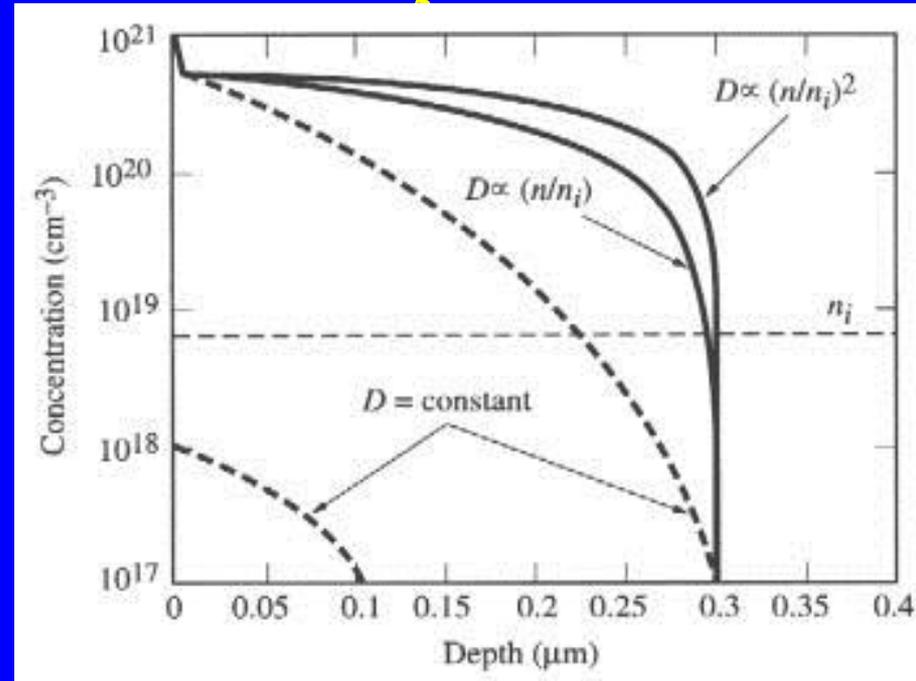
- Dopantes comuns em Si seguem este comportamento.

Portanto, usar:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A^{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Experimentalmente, o perfil pode ser modelado com

$$D \propto n/n_i \quad \text{ou} \quad D \propto (n/n_i)^2$$



Baseado em estudo de difusão com 2 isótopos de um elemento, obteve-se os seguintes resultados:

$$D_A^{ef} = D^0 + D^- \left( \frac{n}{n_i} \right) + D^= \left( \frac{n}{n_i} \right)^2$$

p/ dopante tipo n

$$D_A^{ef} = D^0 + D^+ \left( \frac{p}{n_i} \right) + D^{++} \left( \frac{p}{n_i} \right)^2$$

p/ dopante tipo p

- Os diferentes termos  $D^0$ ,  $D^+$ , etc, atribuem-se a interações do dopante com DP's com diferentes estados de carga.
- Se intrínseco,  $p = n = n_i \Rightarrow D_A^* = D^0 + D^- + D^=$

Cada termo D segue a forma Arrhenius:

$$D = D.0 \exp \left( - \frac{D.E}{kT} \right)$$

Ver valores D.0 e D.E na tabela seguinte:

**Table 7-5** Concentration-dependent diffusivities of common dopants in single-crystal silicon in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

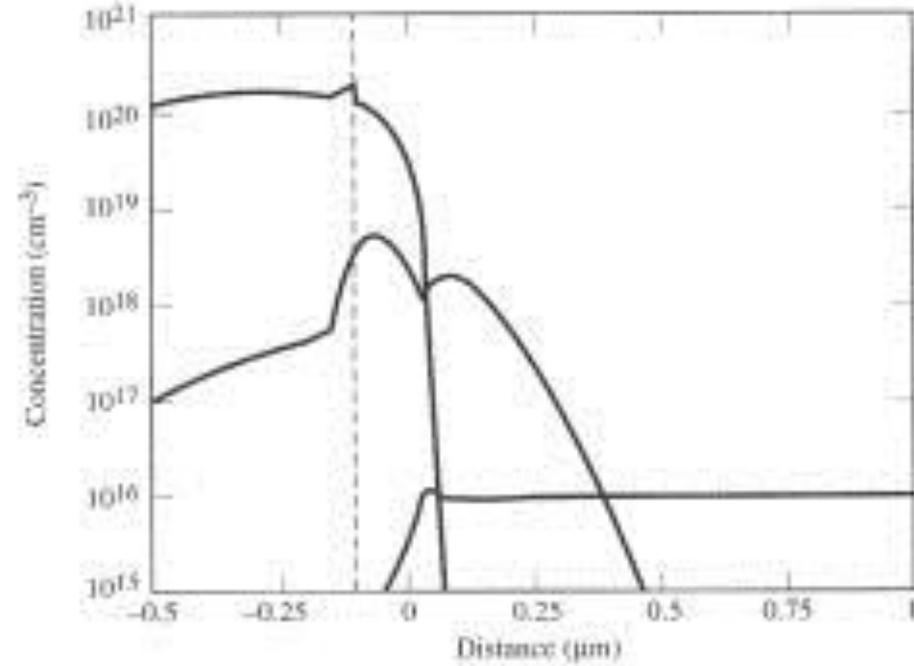
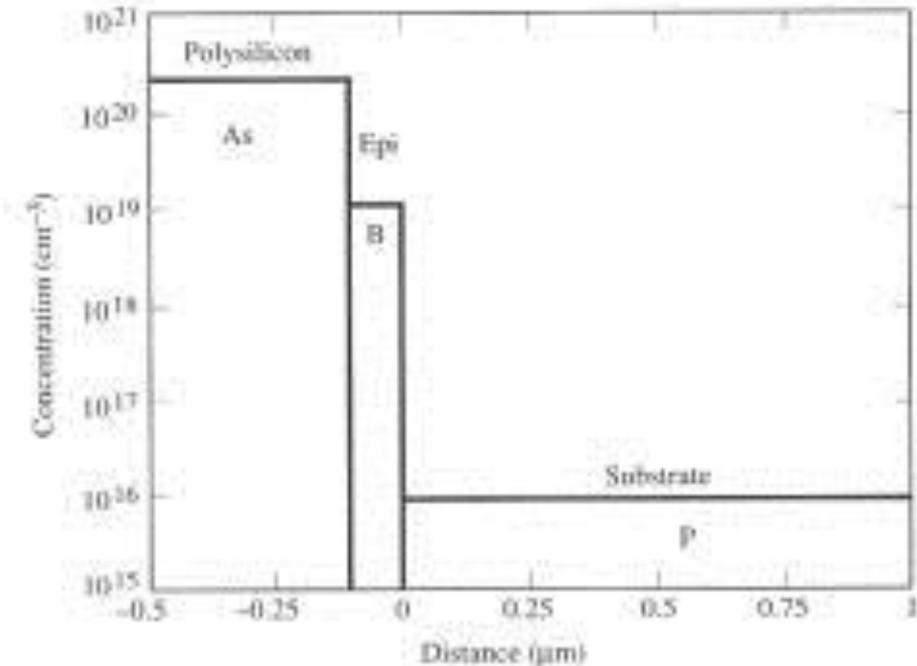
	Si	B	In	As	Sb	P
$D^0.0$	560	0.05	0.6	0.011	0.214	3.85
$D^0.E$	4.76	3.5	3.5	3.44	3.65	3.66
$D^+.0$		0.95	0.6			
$D^+.E$		3.5	3.5			
$D^-.0$				31.0	15.0	4.44
$D^-.E$				4.15	4.08	4.0
$D^=.0$						44.2
$D^=.E$						4.37

- Expressão alternativa:  
onde:  $\beta = D^-/D^0$ ;  $\gamma = D^=/D^0$ ,  
linear e quadrático respectivamente.
- Expressão similar para tipo p.

$$D_A^{ef} = D_A^* \left( \frac{1 + \beta \frac{n}{n_i} + \gamma \left( \frac{n}{n_i} \right)^2}{1 + \beta + \gamma} \right)$$

## Ex.: Simulação SUPREM-IV de BJT:

Base p-epi,  $0.1\mu\text{m}$ ,  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$  + anneal (1000C, 60min);  
Emissor: dep. Si-poli  $\text{n}^+$  (As) com difusão (1000C, 30min).

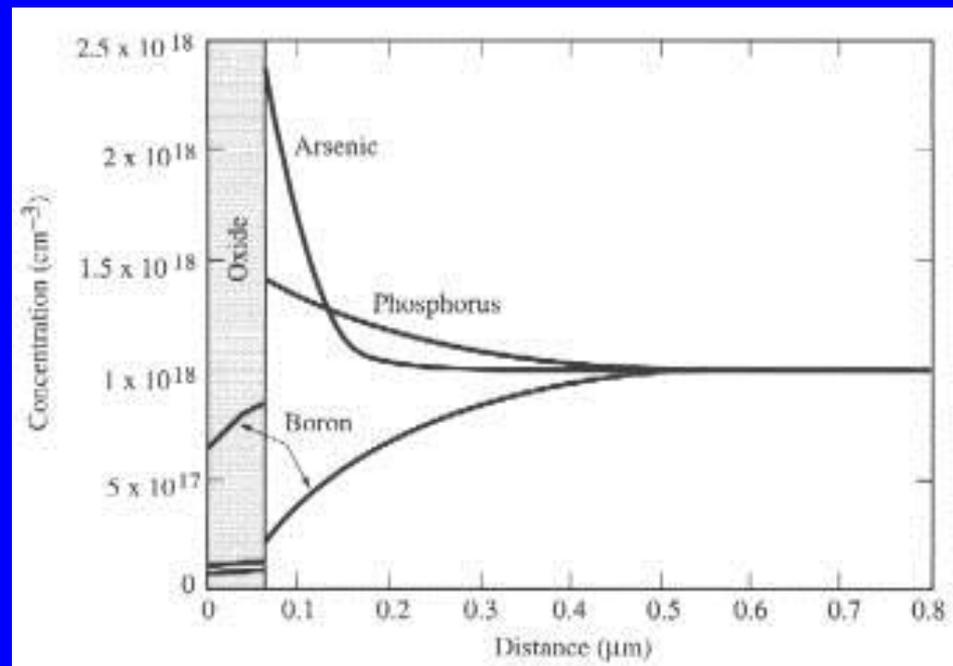
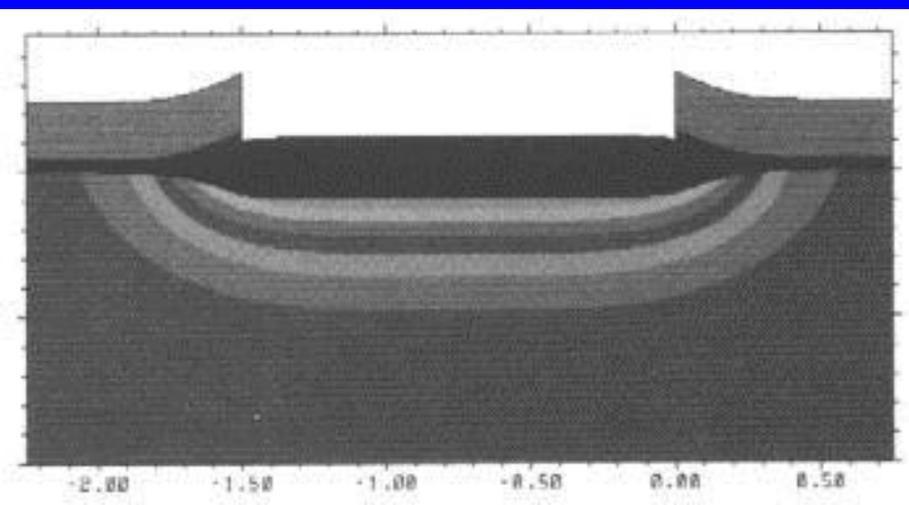


- Gaussiana p/ base e erfc p/ emissor não se aplicam.
- Efeito de campo elétrico e de altas concentrações são necessários para obter o resultado real.
- Necessita-se de simulação numérica.

## 8.5.4 Segregação

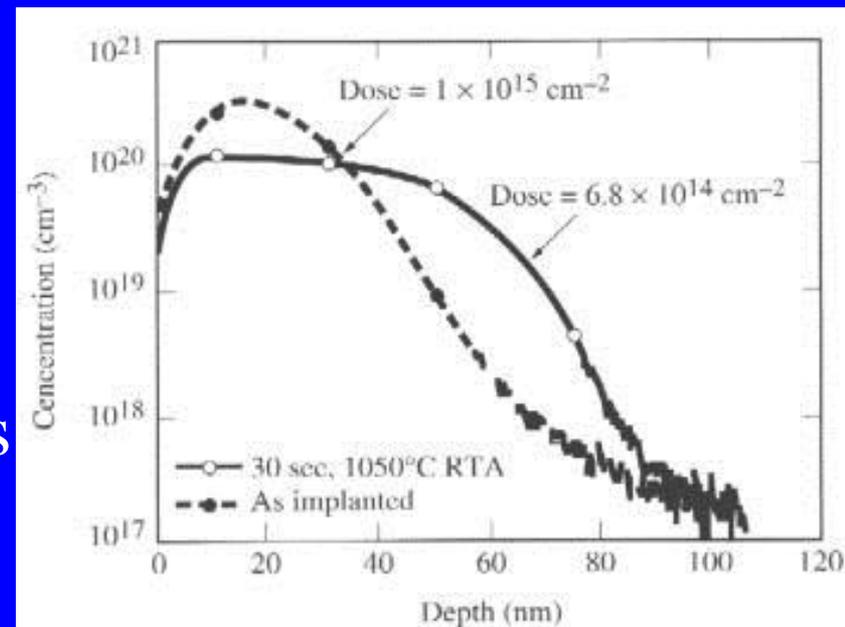
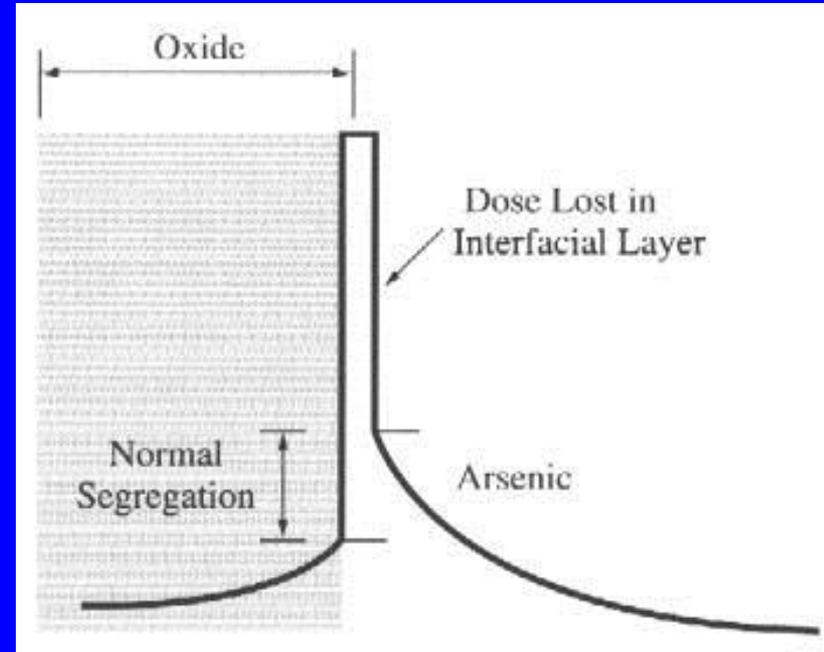
- Dopantes têm diferente solubilidade em 2 materiais. Eles se redistribuem até igualar o potencial químico.
- A razão da sua concentração nos 2 meios = coef. segreg.
- Os seguintes valores são típicos para  $k_0 = C_{\text{Si}}/C_{\text{SiO}_2}$ :
  - 0.3 p/ B
  - 10 p/ As
  - 10 p/ Sb
  - 10 p/ P

Redistribuição de dopantes durante oxidação local de Si:



## 8.5.5 Empilhamento de Dopantes em Interface

- Interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  age como sorvedouro para átomos dopantes ( $\sim 1$  monocamada).
- Tornam-se inativos e são dissolvidos em HF diluído.
- Fig.b: após RTA, 32% de As é perdido por empilhamento na interface.
- Perda de dopantes é considerada em SUPREM-IV e outros. Modelos preliminares existem no momento.

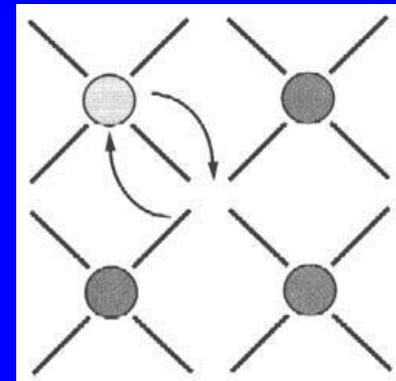


## 8.5.6 Sumário da Difusão Macroscópica

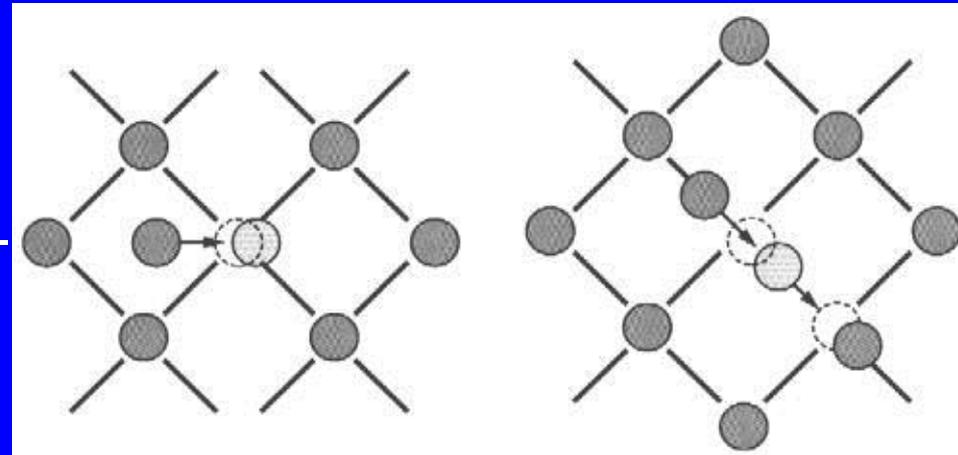
- 1ª lei de Fick é uma lei fundamental da física que se aplica bem aos casos de baixas concentrações, porém não explica vários casos experimentais.
- Foi necessário adicionar:
  - Efeito de campo elétrico
  - Variação de  $D$  com o nível de dopagem.
- Para refinar mais os modelos e o entendimento, necessitamos de análise e modelos de difusão a nível de escala atômica.
- Isto permitirá explicar muitos casos de difusão anômala de dopantes em Si.

## 8.5.7 Base Física para Difusão em Escala Atômica

- DP's (vacâncias e intersticiais) e difusão de dopantes estão intimamente ligados em escala atômica.
- Necessitamos entender comportamento de DP's:
- Difusão assistido por vacâncias:  
É o mecanismo predominante em metais.
- Em Si: existe tb mecanismo de difusão assistido por intersticiais:



- a) kick-out (chuta fora + mobilidade intersticial)
- b) Difusão do par Si intersticial e dopante.

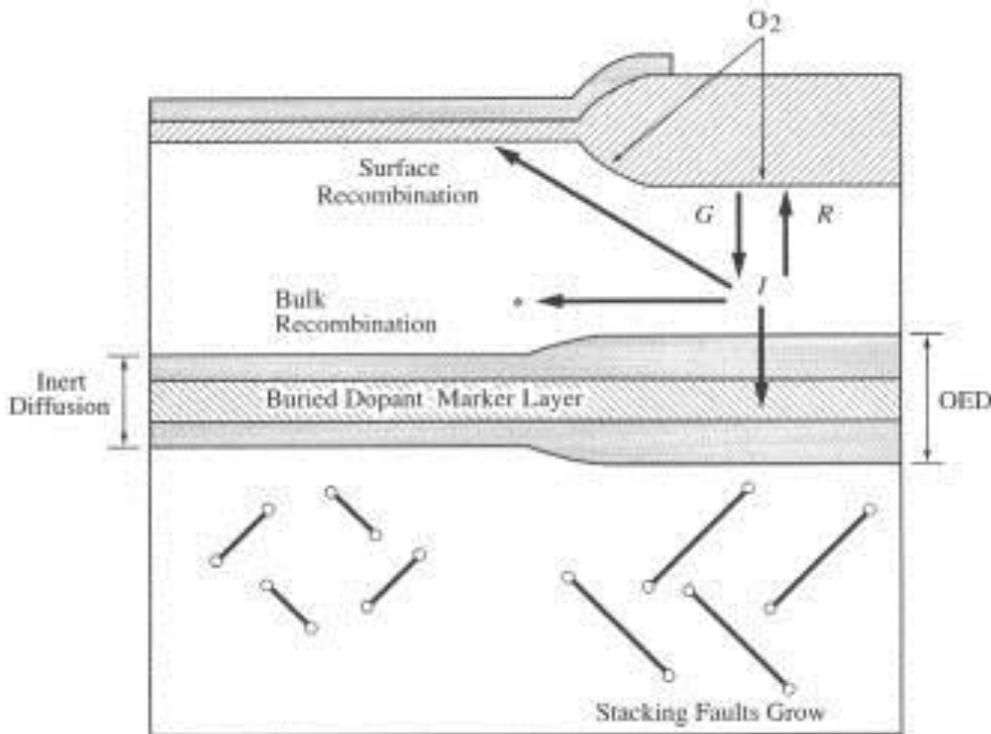
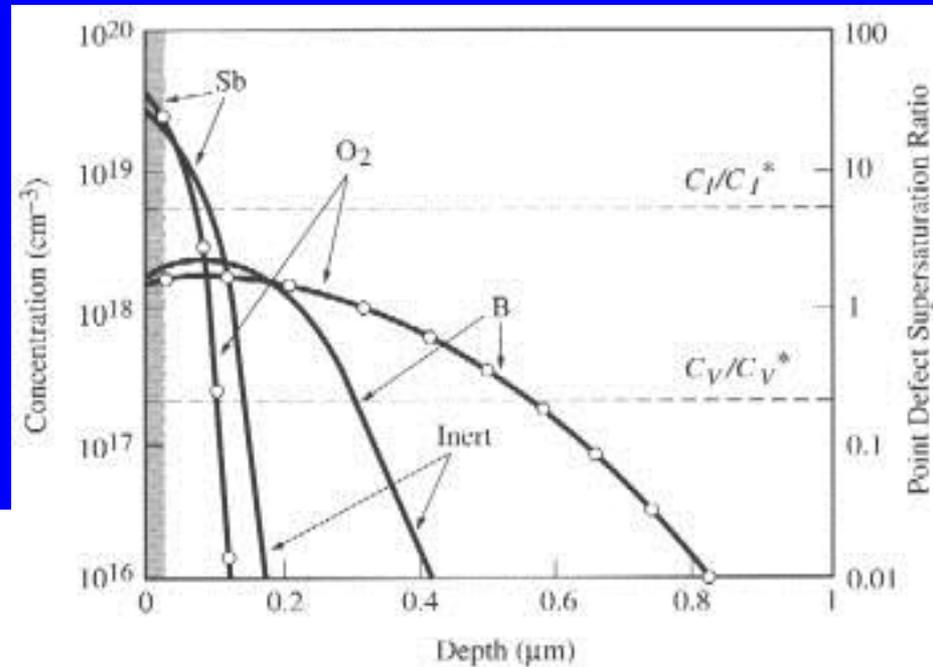


## 8.5.8 Difusão aumentada ou retardada por oxidação.

- Difusão em ambiente inerte versus oxidante:

B, P  $\rightarrow$   $D(O_2) \uparrow$

Sb  $\rightarrow$   $D(O_2) \downarrow$



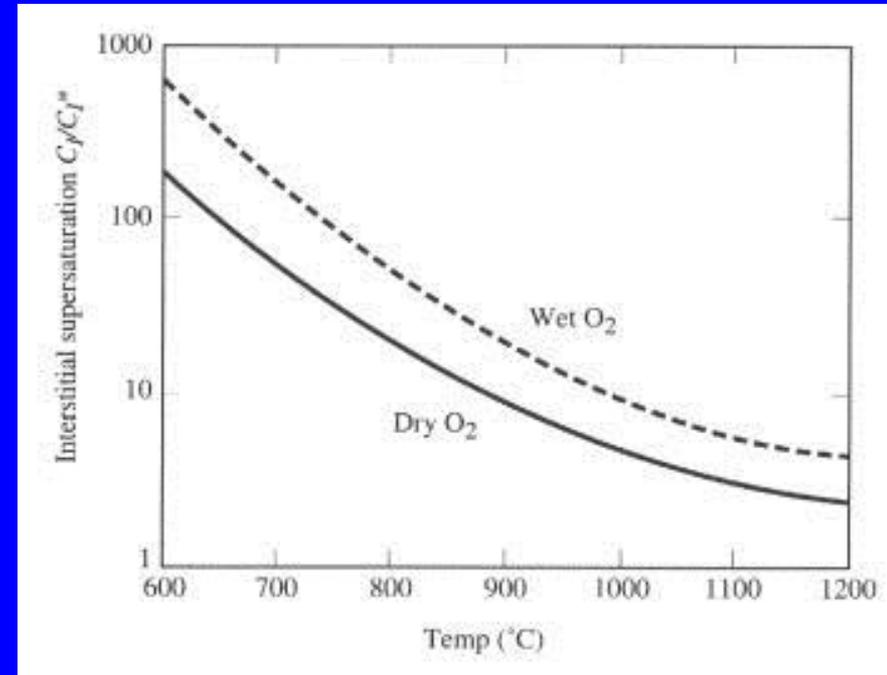
- Modelo: oxidação  $\rightarrow$  expansão de volume  $\rightarrow$  stress  $\rightarrow$  emissão de Si intersticial = I  $\rightarrow$  cresce SF's e aumenta difusão de B e P

# Oxidação $\Rightarrow$ supersaturação de I $\Rightarrow$ sub-saturação de V

- Conclui-se:

- B e P difundem assistidos por I

- Sb difunde assistido por V (possivelmente devido ao seu grande tamanho).



- Supersaturação de I depende de G e R na superfície de oxidação  $\Rightarrow C_I$  depende da taxa de oxidação e de T

- T  $\downarrow$   $\Rightarrow$   $\Delta D$   $\uparrow$

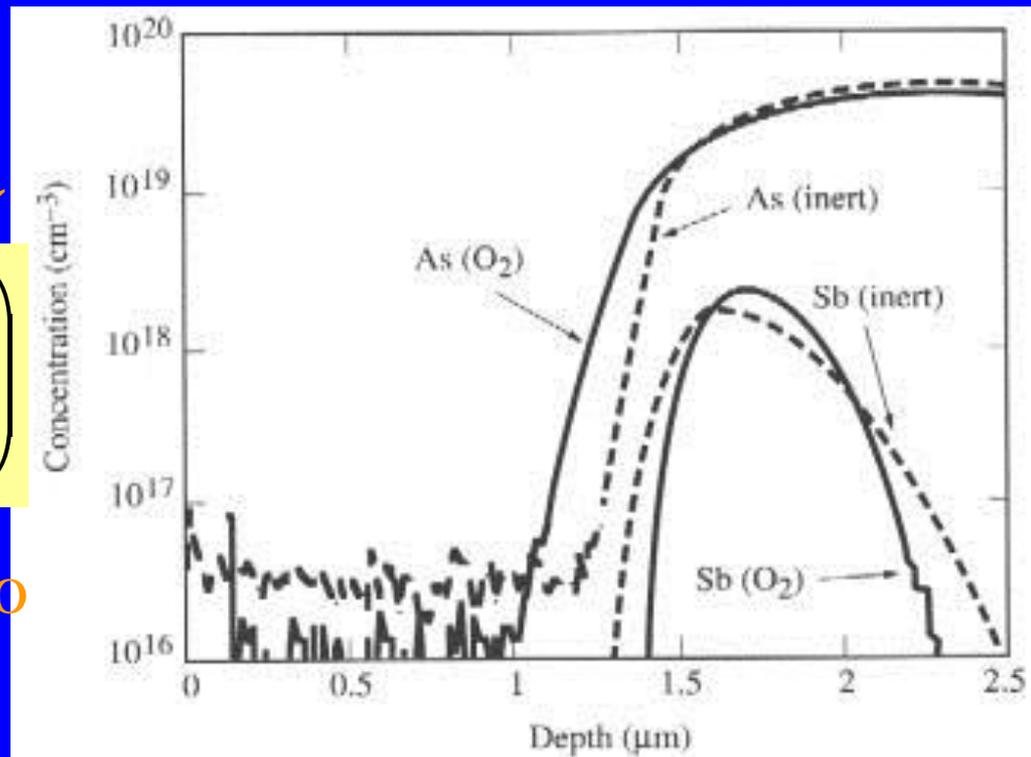
- T  $\uparrow$   $\Rightarrow$   $\Delta D$   $\downarrow$

## 8.5.9 Difusão de Dopantes Ocorre por Ambos I e V

- Teoria e evidência experimental confirmam que a difusão ocorre pela contribuição de ambos I e V.
- Ex. experimental: difusão de As e Sb (ambos tipo n) na mesma amostra em ambiente inerte ou oxidante  $\Rightarrow$  As: aumento de D e Sb: redução de D.
- Nitretação de Si em  $\text{NH}_3$  tem efeito oposto:  $I \downarrow, V \uparrow \Rightarrow D(\text{B,P}) \downarrow, D(\text{Sb}) \uparrow, L_{\text{SF}} \downarrow$

$$D_A^{ef} = D_A^* \left( f_I \frac{C_I}{C_I^*} + f_V \frac{C_V}{C_V^*} \right)$$

- $D_A^*$  = difusiv em equilíbrio
- $f_I + f_V = 1$



Por meio de análise de difusões em várias condições, junto com análise de crescimento de SF, é possível estimar: a)  $C_I$  e  $C_V$ , com  $C_I C_V = C_I^* C_V^*$ ,  
 b)  $f_I$  e  $f_V$ .

**Table 7-6** Approximate values for  $f_I$  and  $f_V$  for silicon self-diffusion and for the common dopants in silicon

	$f_I$	$f_V$
Silicon	0.6	0.4
Boron	1.0	0
Phosphorus	1.0	0
Arsenic	0.4	0.6
Antimony	0.02	0.98

Pelo exposto acima, podemos re-escrever:

$$D_A^{ef} = D_A^0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$$

$$D_A^{ef} = D_{AI} + D_{AV}$$

$$D_A^{ef} = d_{AI} \left[ \frac{C_{AI}}{C_A} \right] + d_{AV} \left[ \frac{C_{AV}}{C_A} \right]$$

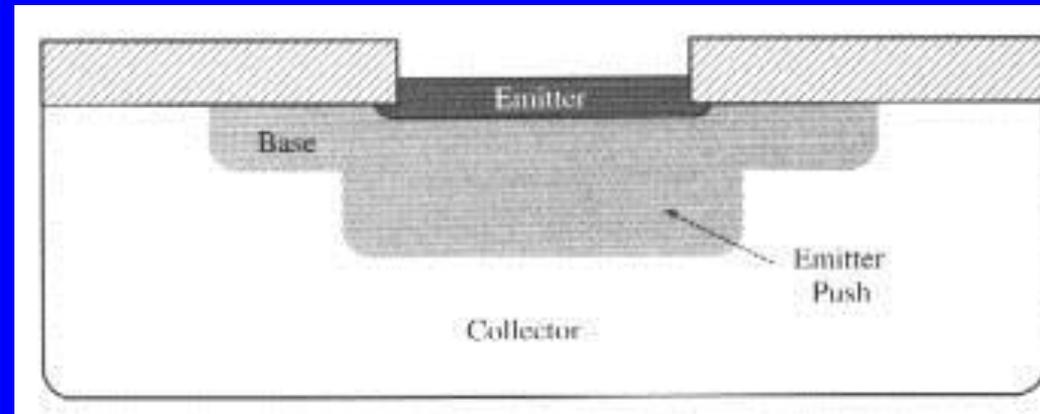
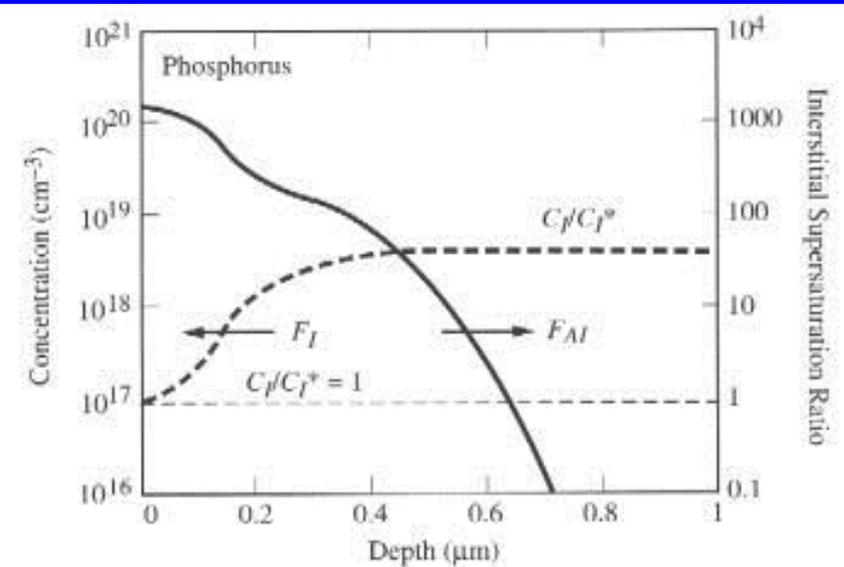
- onde:  $d_{AI}$  e  $d_{AV}$  são as difusividades devido aos 2 DP's
- $C_{AI}/C_A$  e  $C_{AV}/C_A$  são as frações dos dopantes com difusão via I e V respectivamente.
- Esta é uma descrição mais rigorosa da difusão e veremos como ela afetará as leis de Fick.

## 8.5.10 Energia de Ativação para Auto-difusão e Difusão de Dopantes

- $E_A$  (dopante)  $\sim 3 - 4$  eV  $< E_A$ (DP's)  $\sim 4 - 5$  eV !
- Porque?  $\Rightarrow$  Pode explicar a difusão de dopantes.
- $\therefore$  A interação do dopante e DP resulta em redução do  $E_A$ . Possíveis explicações:
  - Efeito Coulombiano – dopante é ionizado e Si não – não é suficiente para explicar (todos teriam mesmo  $E_A$ )
  - Efeito da relaxação da tensão devido à diferença de tamanho de átomo (B  $\sim 12\%$ )
  - Troca de carga entre dopante e DP. Aumenta probabilidade de interação.

## 8.5.11 Interação Dopante-DP

- Ocorre a seguinte reação:  $A + I \leftrightarrow AI$   
Similar para  $A + V \leftrightarrow AV$
- Estas são as espécies que se difundem. “A” sozinho é imóvel.
- Isto explica, pq c/ oxidação  $D(B,P) \uparrow$ , pois  $I \uparrow$  e pq com nitretação  $V \uparrow \Rightarrow I \downarrow \Rightarrow D(B,P) \downarrow$ , (pois  $I + V \leftrightarrow Si_S$ )
- Uma alta C desloca a equação  $A + I \leftrightarrow AI$  para esquerda  $\Rightarrow$  aumento de I (ou V) no interior  $\Rightarrow$  aumento de D.



## 8.5.12 Efeitos de Estados de Carga

$$D_A^{ef} = D^0 + D^- \left( \frac{n}{n_i} \right) + D^{=} \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad \text{P/ tipo n}$$

$$D_A^{ef} = D^0 + D^+ \left( \frac{p}{n_i} \right) + D^{++} \left( \frac{p}{n_i} \right)^2 \quad \text{P/ tipo p}$$

- Deve-se ao carregamento de estados de DP's
- Depende da posição do nível de Fermi.

## 8.6 Limites e Tendência Futuras

- Modelos são adequados para tecnologias atuais: permite estudar e projetar processos/estruturas.
- Limitações para requisitos futuros: junções mais rasas e com alta concentração – ativação metaestável.
- Processos para junções rasas:
  - I/I baixa energia + RTA
  - Difusão de filme dopado (SOG ou CVD)
  - GILD – Gas Immersion Laser Doping: ambiente com dopante + fusão superficial por laser.
- Entendimento da interação com DP's em escala atômica, por diversos mecanismos, é fundamental.