

$$\sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cos \alpha$$

$$\log_a \frac{b}{c} = \log_a b - \log_a c$$

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

$$\left(\frac{f(x)}{g(x)} \right)' = \frac{f'(x) \cdot g(x) - f(x) \cdot g'(x)}{g^2(x)}$$

$$\operatorname{tg}(\alpha + \beta) = \frac{\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\beta}{1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\beta}$$

$$\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$$

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta$$

$$\operatorname{tg}^2 \alpha + 1 = \frac{1}{\cos^2 \alpha} = \sec^2 \alpha$$

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha$$

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

$$\operatorname{tg}\alpha \operatorname{ctg}\alpha = 1$$

$$2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos 2\alpha$$

$$\cos 2\alpha = 2 \cos^2 \alpha - 1$$

$$\log_{a^r} b = \frac{1}{r} \log_a b$$

$$\frac{a}{\sin \alpha} = \frac{b}{\sin \beta} = \frac{c}{\sin \gamma} = 2R$$

$$\sin x = a; \quad x = (-1)^n \arcsin a + \pi n,$$

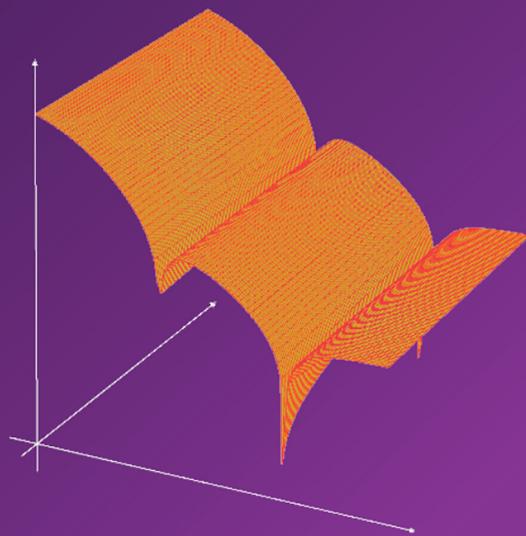
$$\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\beta = \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\cos \alpha \cos \beta}$$

$$\operatorname{tg}(\alpha - \beta) = \frac{\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\beta}{1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\beta}$$

Н. В. Холодкова, С. А. Смирнов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие



ИВАНОВО

2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Н. В. Холодкова, С. А. Смирнов

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

Иваново 2019

УДК 621.385

Холодкова, Н. В.

Математическое моделирование технологических процессов: учеб. пособие / Н. В. Холодкова, С. А. Смирнов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2019. – 88 с.

В учебном пособии изложены основные подходы к построению математических моделей и этапы математического моделирования. Подробно рассмотрены математические модели технологических процессов производства изделий электронной техники (диффузия, термическое окисление, имплантация), а также кинетика химических реакций. В каждом разделе приведены контрольные вопросы для самоконтроля студентов и расчетные задания для численного решения. В приложении представлены справочные данные, необходимые для выполнения расчетных заданий. Приведен терминологический словарь.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Технология материалов и изделий электроники и наноэлектроники», 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», профиль «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Табл. 14. Ил. 25. Библиогр.: 12 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор технических наук А.В. Митрофанов (Ивановский государственный энергетический университет); кандидат химических наук Е.А. Малькова (АО "Ивхимпром")

© Холодкова Н.В.,
Смирнов С.А., 2019
© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный
химико-технологический
университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ	5
1.1 Историческая справка	5
1.2 Основные понятия моделирования	6
1.3 Компьютерное математическое моделирование	8
1.4 Виды моделирования	9
Физическое моделирование	9
Математическое моделирование	10
Классификация математических моделей	11
Основные принципы построения математических моделей	12
Контрольные вопросы	13
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	14
2.1 Основные типы диффузионных процессов на введение вещества в твердое тело	16
Диффузия из бесконечного источника (стадия загонки)	16
Диффузия из ограниченного источника (стадия разгонки)	19
Диффузия из слоя конечной толщины	21
Диффузия из полуограниченного источника	22
Двойная последовательная диффузия	25
Локальная диффузия	27
2.2. Основные типы диффузионных процессов на удаление вещества из твердого тела	29
Расчетные задания	31
Контрольные вопросы	34
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ	35
3.1. Базовая модель Дила – Гроува	36
3.2. Перераспределение примеси при окислении	40
Расчетные задания	45

Контрольные вопросы	46
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ	47
4.1. Физические основы метода	48
4.2. Теория ионного торможения или Линхарда – Шарфа – Шиотта	50
4.3. Профили распределения внедренных ионов	53
Нормальное распределение	53
Ассиметричное распределение Гаусса	54
Распределение Пирсона IV	56
Диффузионная модель Бирсака	58
4.4. Эффект каналирования	59
4.5. Особенности моделирования ионной имплантации в многослойных мишенях	63
4.6. Эффект бокового рассеяния ионов	65
4.7. Ионное распыление мишени в процессе имплантации	68
Расчетные задания	71
Контрольные вопросы	72
ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	73
5.1. Основные понятия химической кинетики	73
5.2. Кинетика простых реакций	75
Расчетные задания	77
Контрольные вопросы	78
ТЕРМИНЫ	79
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	81
ПРИЛОЖЕНИЕ	82

Глава 1. ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.1. Историческая справка

Моделирование является неотъемлемой стороной человеческой деятельности – от живописи до математического моделирования сложных систем и имеет многовековую историю. По существу, сама история науки и техники – это история развития моделирования явлений, процессов и объектов. Моделирование как познавательный прием неотделимо от развития знания. Поэтому понятия «моделирование» и «модель» играли жизненно важную роль в деятельности человечества с тех пор, как оно стало стремиться к пониманию и изменению окружающей среды.

Моделирование как форма отражения действительности зародилось с возникновением научного знания. Модели и моделирование широко использовались в эпоху Возрождения; так, итальянские архитекторы того времени уже создавали модели проектируемых сооружений. Само понятие масштабной материальной модели было известно архитекторам еще до нашей эры. Уже в XIX–XX вв. трудно назвать область науки или ее приложений, где моделирование не имело бы существенного значения.

Первоначально моделирование носило *материальный* и *наглядный характер*: модель представляла собой рисунок, макет, схему, чертеж и т.п. Возможность (и необходимость) представления знаний в виде моделей была понята не сразу, например, древние философы считали, что отобразить явления природы можно только с помощью словесных моделей (по современной терминологии – вербальных). Однако через несколько столетий девизом английского Королевского научного общества стал лозунг «Ничего словами!» – признавались только выводы, подкрепленные экспериментально или математическими расчетами. В английском языке до сих пор в понятие «наука» не входят области знания, которым в русском языке соответствует термин «гуманитарные науки», – все они отнесены к категории «искусств»!

В истории моделирования можно выделить три направления. Первое из них связано с технологией литья в формы, которые создавались по существующим образцам-моделям. Второе направление связано с материальными макетами объектов, которые использовались при решении архитектурно-строительных и технических задач. Третье направление образовано научными знаниями, для осознания модельно характера потребовалось двадцать с лишним веков развития науки.

Энергичное применение науки в технической практике привело к насыщению модельных экспериментов теоретическим содержанием. Выявленные наукой законы становились исходными данными при постановке конкретных модельных экспериментов, направленных на решение определенных технических задач, а также применялись при обработке результатов экспериментов.

Применение науки в технике и технологии обозначило два класса моделей:

- модели и теоретические зависимости, полученные на основе научных законов и представленные математическими формулами;
- модели, полученные опытным путем и представленные в форме таблиц, графиков и эмпирических зависимостей.

Теоретические и эмпирические модели дополняют друг друга, обеспечивая достижение главной цели научно-технической деятельности – создание новых технических средств и технологических процессов с заранее заданными свойствами. Совокупности таких моделей, относящихся к некоторому классу технических задач, совершенствовались, дополнялись инженерными методиками и приобретали статус самостоятельных инженерных научных дисциплин; примерами являются такие науки, как сопротивление материалов (теория прочности), термодинамика, гидро- и аэродинамика и т.д.

Моделирование постепенно распространялось на все новые области научно-технических знаний – техническое конструирование, строительство и архитектуру, астрономию, физику, химию, биологию и общественные науки. Компьютерная техника существенно расширила сферу применения методов моделирования, породила принципиально новые возможности, виды моделей и целые технологии моделирования. Поэтому в настоящее время понятия «модель» и «моделирование» неявно отождествляются с *компьютерными моделями и компьютерным моделированием.*

1.2. Основные понятия моделирования

Объект моделирования (объект-оригинал) – некоторая часть окружающего нас мира, реальной действительности (предмет, процесс, явление), которая может быть рассмотрена как единое целое.

Модель – объект произвольной природы, отражающий свойства, характеристики и связи моделируемого объекта (объекта-оригинала).

В идеальном случае модель отражает только главные свойства объекта моделирования и не отражает второстепенные. Однако модель как самостоятельный объект имеет и свои собственные свойства, которые никак не связаны с моделируемым объектом.

Главное назначение модели состоит в упрощении получения информации о свойствах объекта-оригинала для решения конкретных практических задач. Полное соответствие модели оригиналу невозможно по определению, поскольку в этом случае теряются все преимущества моделей, так как мы фактически получим второй экземпляр объекта-оригинала с малодоступным для изучения бесконечным набором свойств.

Самое распространенное представление о модели связано с материальной моделью, например, с макетом. Однако моделями также являются экспериментальная установка, словесное описание объекта-оригинала, его мысленный образ и т. д.

Понятие модели включает в себя следующие основные компоненты: объект-оригинал, решаемую задачу, характер отражаемых свойств объекта-оригинала, способ построения и способ реализации модели. При этом решаемая задача является одним из главных элементов, определяющим характер создаваемой модели. Именно решаемая задача определяет выбор существенных свойств моделируемого объекта, вид и способ построения модели. Без связи с конкретной задачей понятие модели не имеет смысла.

Возможны три типовые задачи моделирования.

1. Прямая задача моделирования. Требуется определить реакцию объекта или его поведение в ответ на заданное внешнее воздействие. Такие задачи нередко возникают в ходе изучения свойств объектов или процессов. Решение этой задачи достигается путем проведения модельных экспериментов.

2. Обратная задача моделирования. Реакция объекта известна или задана, и требуется определить, какое внешнее воздействие способно вызвать такую реакцию. Обратные задачи актуальны, например, в управлении: как именно необходимо воздействовать на объект, чтобы он сохранял заданное состояние или выполнял необходимые действия. Для решения этой задачи также необходимо иметь уже разработанную модель.

3. Задача идентификации или синтеза модели. Известны внешнее воздействие на объект и реакция объекта; требуется определить параметры модели объекта или построить саму модель. Такая задача возникает, когда модель в целом уже разработана, но требуется по результатам испытаний или экспериментов с реальным объектом определить некоторые ее параметры. Если же модель еще не разработана, то методами математической статистики и регрессионного анализа можно построить для объекта формальную модель типа «черный ящик».

Рассмотрев основные понятия моделирования, области его применения и решаемые задачи, перейдем теперь к следующему разделу, посвященному особой роли моделей в науке и технике.

1.3. Компьютерное математическое моделирование

Моделирование – это один из основных методов научного познания. Суть его заключается в том, что из сложного явления выделяются некоторые его главные части и замещаются моделями, более понятными, более простыми, более удобными для изучения и объяснения. Таким образом, в научных исследованиях всегда приходится иметь дело с моделями.

Компьютерная модель предназначена для проведения с ней экспериментов на вычислительной машине. Она имеет две составляющие – *программную* и *аппаратную*, где программная составляющая выполняется процессором компьютера и отображает свойства объекта моделирования.

Главной особенностью компьютерных моделей является относительная простота их создания и модификации. Изменениям при этом подвергается только сама программа, а аппаратная составляющая остается неизменной. Если же добавить практически неограниченную функциональную и структурную сложность компьютерных моделей, а также высокую точность их результатов, то становится ясно, почему в настоящее время под моделированием почти всегда понимают именно компьютерное моделирование.

Визуализация – уникальная возможность компьютерной технологии моделирования: ни один физический прибор не способен показать, например, вектор скорости. Главным результатом обучения компьютерному моделированию будет знание, полученное самим учащимся активным творческим путем. Такое знание исключает пассивное

восприятие и тривиальное заучивание, так как компьютерное моделирование является и инструментом познания, и инструментом обучения.

Таким образом, моделирование, в том числе и компьютерное, составляет неотъемлемую часть не только современной науки, но и образования, где по важности оно приобретает первостепенное значение.

1.4. Виды моделирования

Принято различать методы физического и математического моделирования, которые основаны на принципах соответственно физического и математического подобия. Все процессы, протекающие в физически подобных объектах, характеризуются одинаковой физической природой. Математически подобные объекты имеют различную физическую природу, но описываются уравнениями одинакового вида.

Физическое моделирование

Физическое моделирование – это метод исследований на моделях, которые имеют одинаковую с оригиналом физическую природу и воспроизводят весь комплекс свойств изучаемых явлений. Метод известен с XV века. Научной основой физического моделирования является теория подобия. Метод физического моделирования до недавнего времени находил широкое применение в аэро- и гидродинамике, кораблестроении, мостостроении, в химической технологии и т.д.

Этот метод позволяет получить необходимый опытный материал, объяснить механизм изучаемых явлений. Кроме того, к преимуществам метода физического моделирования следует отнести полную воспроизводимость процесса, наглядность изучения явлений, не поддающихся математическому описанию.

Наряду с достоинствами, метод физического моделирования имеет и существенные недостатки:

- при исследовании каждого нового процесса необходимо создать новую модель;
- изменение параметров моделируемого объекта связано с трудностями переработки модели;
- дороговизна моделей сложных объектов.

Математическое моделирование

Математическое моделирование является методом научного исследования, который основан на познании изучаемых процессов с помощью математической модели. Метод основывается на математическом подобию. У математически подобных объектов процессы обладают различной физической природой, но описываются идентичными уравнениями.

Например, перенос тепла ($q = -\lambda \frac{dT}{dx}$ – закон Фурье), перенос вещества ($q = -D \frac{dC}{dx}$ – закон Фика), перенос электричества ($i = -\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx}$ – закон Ома)

описываются дифференциальными уравнениями, имеющими идентичную математическую запись. В них входят соответствующие градиенты температуры, концентрации, напряжения. Любое из рассмотренных явлений, имеющих различную физическую природу, можно исследовать, например, на примере электрической модели, иллюстрирующей закон Ома.

По сравнению с физическим моделированием математическое – более универсальный метод. Математическое моделирование:

- позволяет осуществить с помощью одного устройства исследование целого класса задач, имеющих одинаковое математическое описание;
- использует весьма эффективное средство исследования объектов – быстродействующую вычислительную технику;
- экономичнее метода физического моделирования как по затратам времени, так и по стоимости;
- позволяет сравнительно просто изменять параметры исследуемого объекта.

Математическое моделирование не лишено и недостатков. Принимаемые допущения при математическом моделировании нередко существенно искажают сущность процесса, что значительно снижает точность результатов решения задач. Кроме того, при математическом моделировании не удастся визуально наблюдать за ходом процесса.

Имитационное моделирование – метод математического моделирования, при котором используют прямую подстановку чисел, имитирующих внешние воздействия, параметры и переменные процессов, в математические модели химико-технологических процессов. При этом под

имитационным моделированием понимают моделирование (имитацию) поведения объекта путем решения систем математических уравнений, описывающих такое поведение с достаточно малой погрешностью.

Ситуационное моделирование – метод, при котором модель объекта по ходу моделирования может изменяться в тех или иных ситуациях.

«Мягкое» и «жесткое» моделирование. Модель является *«жесткой»*, если характер изменения искомой величины задан конкретной функцией. В том случае, когда в модели задается не конкретная функциональная зависимость, а ее свойства, говорят, что модель *«мягкая»*.

Классификация математических моделей

Математические модели можно классифицировать по нескольким признакам. Рассмотрим некоторые из них.

1. Известно, что математическая модель содержит переменные процесса.

Если основные переменные процесса изменяются во времени и в пространстве, то модели, описывающие такие процессы, называются *моделями с распределенными параметрами*. Обычно эти модели записываются в виде дифференциальных уравнений в частных производных.

Если основные переменные процесса не изменяются в пространстве, а изменяются только во времени, то математические модели, описывающие такие процессы, называют *моделями с сосредоточенными параметрами* и они записываются в виде обыкновенных дифференциальных уравнений.

2. По характеру режимов процессов, протекающих в моделируемых объектах, различают статические и динамические модели.

Статическая модель включает описание связей между основными переменными процесса в установившихся режимах (в равновесном состоянии без изменения во времени).

Динамическая модель включает описание связей между основными переменными процесса во времени при переходе от одного режима к другому.

Совокупность статической и динамической моделей с ограничениями и дополнительными условиями называют *полной математической моделью процесса*.

3. По природе процессов, протекающих в моделируемых объектах, различают модели детерминированные и вероятностные (стохастические).

Модель, описывающая процесс, в котором значение выходной величины однозначно определяется значением входной величины, называется *детерминированной*.

Модель, описывающая процесс, в котором изменение выходных величин происходит беспорядочно и часто дискретно, при этом значение выходной величины не находится в однозначном соответствии с входной, называется *стохастической*.

Моделирование как метод исследования технологических процессов включает в себя следующие основные этапы:

- постановка цели моделирования;
- построение модели;
- идентификация параметров модели;
- проверка адекватности модели и внесение корректив;
- использование модели для исследования свойств и поведения объекта.

Одному и тому же объекту-оригиналу в зависимости от целей моделирования может соответствовать несколько моделей, отражающих разные его стороны.

Основные принципы построения математических моделей

1. Принцип простоты: не решай сложную задачу, не решив простую.
2. Принцип А.А. Андропова (советский физик, математик, механик (1901–1952)): без ошибки нет модели, а потому негрубые модели – плохие.
3. Принцип Э. Хемингуэя: можно пренебрегать чем угодно, нужно только точно знать, как это повлияет на результат.
4. Принцип надежности: чем проще модель, тем она реже обманывает.
5. Принцип А.Н. Крылова (русский и советский математик, механик и кораблестроитель (1863–1945)): точность результатов не может быть выше точности исходных данных; точности промежуточных вычислений должны быть согласованы.
6. Цель расчетов – не числа, а понимание. Прежде чем решать задачу,

подумай, что делать с ее решением (законы Р. Хемминга).

Контрольные вопросы

1. Раскройте суть понятий «модель» и «моделирование».
2. Расскажите об основных особенностях компьютерного моделирования.
3. Объясните, какие задачи могут решаться при помощи моделирования.
4. Пояснить классификацию моделей по способу их реализации.
5. Что такое имитационное моделирование?
6. Перечислить основные принципы построения математических моделей.
7. Перечислить основные этапы моделирования как метод исследования технологических процессов.
8. В чем преимущества детерминированных моделей?
9. Каким образом производят проверку адекватности математической модели?
10. При каких условиях удобно использовать стохастическую модель?
11. Каковы преимущества математических моделей над физическими?
12. Что такое ситуационное моделирование?

Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Диффузией называется перенос атомов вещества, обусловленный их хаотическим тепловым движением, в направлении уменьшения градиента концентрации. Диффузия атомов в кристаллической решетке осуществляется отдельными скачками из одного положения равновесия в другое, причем длины таких элементарных перемещений имеют порядок межатомных расстояний и составляют десятые доли нанометра. Но за счет таких элементарных скачков атомы диффузанта могут перемещаться на большие расстояния.

В общем случае изменение концентрации диффундирующей примеси описывается уравнением (*вторым законом диффузии (Фика)*):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right), \quad (2.1)$$

где Δ – оператор Лапласа; D – коэффициент диффузии примеси в полупроводнике.

Уравнение (2.1) записано при условии, что коэффициент диффузии примеси – постоянная величина. Однако D зависит от многих внешних факторов: от координаты (за счет неоднородности твердого тела), от времени (за счет изменения температуры) и концентрации примесей (как диффундирующей, так и уже имевшихся в объеме). В практических расчетах пренебрегают зависимостью коэффициента диффузии от координаты и считают неизменной температуру процесса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{kT}},$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, $\text{см}^2/\text{с}$; E_A – энергия активации для скачка атома, Дж; k – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура диффузии, К.

В табл. 1, прил. приведены справочные значения D_0 и E_A основных примесных атомов для кремния, германия и арсенида галлия.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации объясняется ускорением диффузии за счет образующегося электрического поля, диффузии по вакансиям кристаллической решетки и другими факторами.

Обычно используют эмпирическую зависимость:

$$D = D_0(1 - \alpha C/C_s)^\beta,$$

где α и β – эмпирические коэффициенты (бор: $\alpha = 1$, $\beta = 0,995$; фосфор: $\alpha = 2$, $\beta = 0,95$); C_s – поверхностная концентрация примеси в полупроводнике.

Для одномерного случая уравнение (2.1) примет вид:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2.2)$$

Решением этого дифференциального уравнения будет искомое распределение концентрации примеси по координате и во времени $C(x,t)$. Но для решения уравнения (2.2) необходимо задать начальные и граничные условия.

Начальное условие – это распределение концентрации примеси в твердом теле в начальный момент времени $C(x,0)=C_0(x)$.

Граничное условие на поверхности образца будет определяться типом диффузионного процесса и может представлять собой либо константу, либо некоторую функцию от времени.

Граничное условие в глубине материала определяется на расстоянии, на котором концентрация примеси не будет изменяться во время протекания процесса ($C(x) = \text{const}$).

Среди практических задач, встречающихся в технологии электронных приборов, по виду начальных условий можно выделить следующие два типа задач:

- **Задачи на введение вещества в твердое тело** (легирование полупроводников примесями и поглощение газов материалами):

$$C(x, t)|_{t=0} = C_0(x) \text{ при } C(x, t) > C_0(x);$$

где в частном случае может быть $C_0(x) = 0$.

- **Задачи на удаление вещества из твердого тела** (обезгаживание деталей вакуумных приборов и геттерирование или испарение примесей из полупроводников):

$$C(x, t)|_{t=0} = C_0(x) \text{ при } C(x, t) < C_0(x).$$

2.1 Основные типы диффузионных процессов на введение вещества в твердое тело

Для создания в полупроводнике p - n -переходов в настоящее время используются два метода введения примеси: диффузия и ионная имплантация. С уменьшением размеров элементов ИМС и толщин легируемых слоев второй метод стал преимущественным. Однако и диффузионный процесс не теряет своего значения, тем более что при отжиге полупроводника после ионного легирования распределение примеси подчиняется общим законам диффузии.

Технология диффузионного легирования полупроводников включает в себя, как правило, две стадии. На начальной стадии осуществляется предварительная загонка требуемого количества примеси в тонкий приповерхностный слой полупроводника, а на последующей стадии происходит разгонка примеси до необходимого уровня легирования (глубина) путем увеличения температуры процесса. Следует отметить, что проведение стадии загонки процесса диффузии при более низкой температуре, чем стадии разгонки, облегчает условия маскирования оксидным слоем поверхности полупроводника.

Каждой стадии процесса диффузии соответствует свое решение уравнения (2.2) при различных граничных условиях:

- **стадия загонки** – диффузия с постоянной поверхностной концентрацией или диффузия из бесконечного (постоянного/неограниченного) источника примеси;
- **стадия разгонки** – диффузия из ограниченного источника примеси.

Диффузия из бесконечного источника (стадия загонки)

В случае диффузии из бесконечного источника примесь поступает непрерывно через поверхность кристалла ($x = 0$) из внешнего источника. Это обеспечивает на границе полупроводника при $x = 0$ неизменную во времени поверхностную концентрацию $C_s = \text{const}$.

Начальные условия при $t = 0$ формулируются как

$$C(x, t)|_{t=0} = 0 \text{ при } 0 < x < \infty.$$

Граничные условия можно представить в виде:

$$C(x, t)|_{x=0} = C_s \text{ и } C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \text{ при } t > 0.$$

Распределение концентрации примеси при таком проведении процесса определяется выражением:

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (2.3)$$

где x – расстояние по оси координат с учетом, что $x = 0$ находится на поверхности полупроводника; t – время диффузии; erfc – дополнительная функция ошибок (*error function complement*).

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz,$$

где erf – функция ошибок (*error function*).

На рис. 2.1 показано графическое изображение функций $\operatorname{erf}(x)$ и $\operatorname{erfc}(x)$.

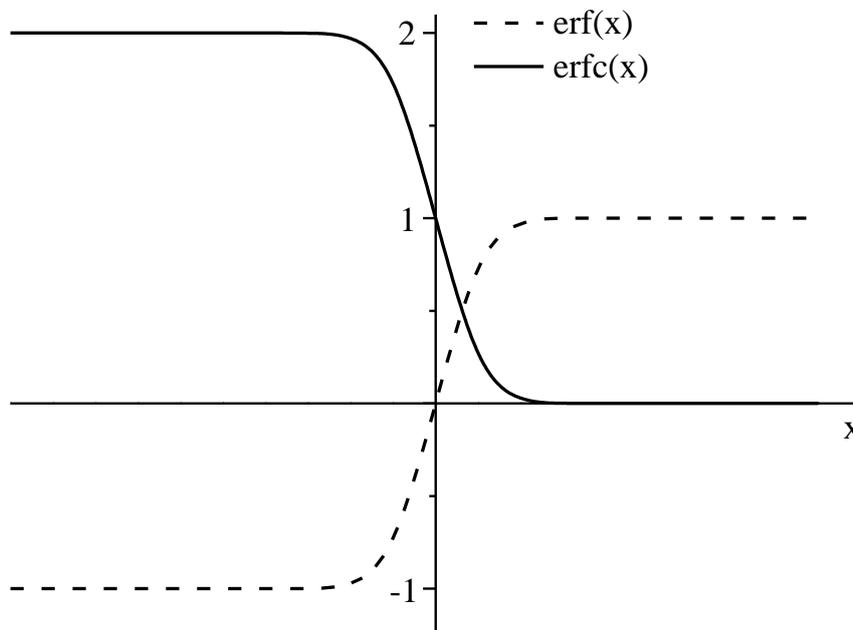


Рис. 2.1. Функция ошибок $\operatorname{erf}(x)$ и дополнительная функция ошибок $\operatorname{erfc}(x)$

На рис. 2.2 приведен профиль распределения примеси из бесконечного источника в разные промежутки времени.

Если подложка легирована примесью противоположного диффузанту типа проводимости, можно определить глубину залегания p - n -перехода путем решения уравнения:

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{C_{II}}{C_s}. \quad (2.4)$$

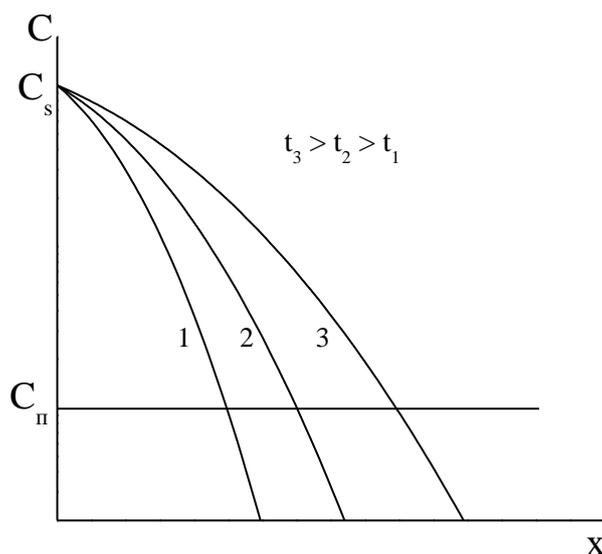


Рис. 2.2. Профиль легирования из бесконечного источника в разные моменты времени. C_{II} – концентрация примеси в исходной подложке

Плотность потока диффузанта, входящего в полупроводник в момент времени t , можно определить по формуле:

$$J(t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = C_s \sqrt{\frac{D}{\pi t}} . \quad (2.5)$$

Общее количество примеси, введенной через единицу поверхности полупроводника за время t , можно определить путем интегрирования потока (2.5):

$$Q(t) = \int_0^t J(t) dt = 2C_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} . \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) корректно выполняется в том случае, когда глубина проникновения примеси достаточно велика – превышает несколько микрометров, а концентрация примеси сравнительно невелика – не более 10^{19} см^{-3} . Максимальное значение величины C_s равно предельной растворимости примеси в кремнии при данной температуре.

Величины предельных растворимостей основных легирующих примесей в кремнии приведены в табл. 2.1. Зависимости предельной растворимости примесных элементов от температуры приведены в Приложении.

Предельная растворимость примесей в кремнии

Элемент	Предельная растворимость, атом/см ³	Температура предельной растворимости, °С
Алюминий	10 ¹⁹ –10 ²⁰	1150
Бор	5·10 ²⁰	1200
Галлий	4·10 ¹⁹	1250
Индий	Более 10 ¹⁹	1300
Кислород	10 ¹⁸	1400
Мышьяк	2·10 ²¹	1150
Сурьма	6·10 ¹⁹	1300
Фосфор	1.3·10 ²¹	1150

При создании $n-n^+$ - и $p-p^+$ -гетеропереходов диффузия в слаболегированный полупроводник проводится примесью того же типа проводимости, что и в исходной подложке. В этом случае концентрацией примеси в исходном полупроводнике $C_{п*}$ пренебречь нельзя. Распределение концентрации в случае диффузии из бесконечного источника будет иметь вид:

$$C(x, t) = C_{п*} + (C_0 - C_{п*}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.7)$$

Диффузия из ограниченного источника (стадия разгонки)

Источником примеси служит высоколегированный поверхностный слой полупроводника толщиной d , образованный на стадии загонки. В результате разгонки количество атомов на поверхности постоянно уменьшается вследствие их ухода в объем полупроводника. В соответствии с этим будет изменяться величина поверхностной концентрации.

Начальные условия при $t = 0$ имеют вид:

$$C(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} C_0 & \text{при } 0 < x < d, \\ 0 & \text{при } d < x < \infty. \end{cases}$$

Граничные условия можно представить в виде:

$$C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \text{ при } t > 0.$$

Решение диффузионного уравнения Фика (2.2) для данной задачи выражается функцией нормального распределения Гаусса (рис. 2.3):

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.8)$$

где Q – количество атомов примеси, первоначально приходящееся на единицу площади, определяется

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{D_1 \cdot t_1}{\pi}}, \quad (2.9)$$

где C_0 – концентрация примеси на поверхности в процессе загонки; D_1 – коэффициент диффузии примеси при температуре загонки; t_1 – продолжительность загонки.

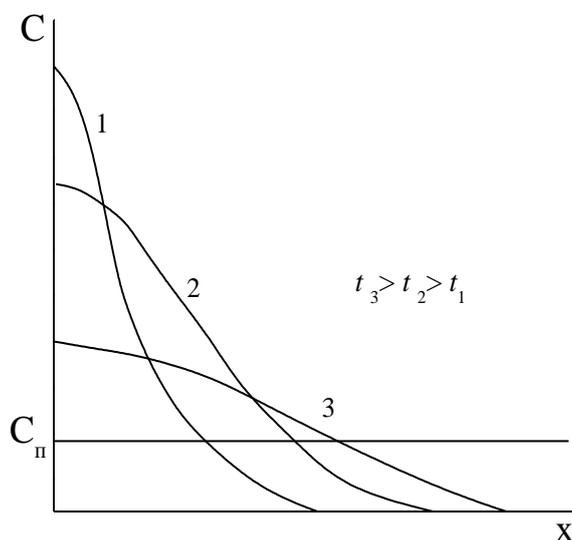


Рис. 2.3. Профиль легирования из ограниченного источника в разные моменты времени

Объединив выражения (2.8) и (2.9), получаем окончательное уравнение:

$$C(x, t_1, t_2) = \frac{2C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right), \quad (2.10)$$

где D_2 – примеси при температуре загонки; t_2 – продолжительность разгонки.

Выражение (2.10) получено в предположении, что поступление примеси в кристалл извне и испарение примеси из кристалла отсутствуют. Практически этап разгонки заключается в нагреве пластин в окислительной среде. Образующаяся оксидная пленка

предохраняет введенную примесь от испарения. Это решение справедливо, если выполняется соотношение:

$$\sqrt{D_2 t_2} \gg \sqrt{D_1 t_1}.$$

В этом случае форма профиля распределения примеси на стадии загонки не влияет на профиль распределения после разгонки, так как глубины залегания этих распределений несопоставимы, что видно из рис. 2.4.

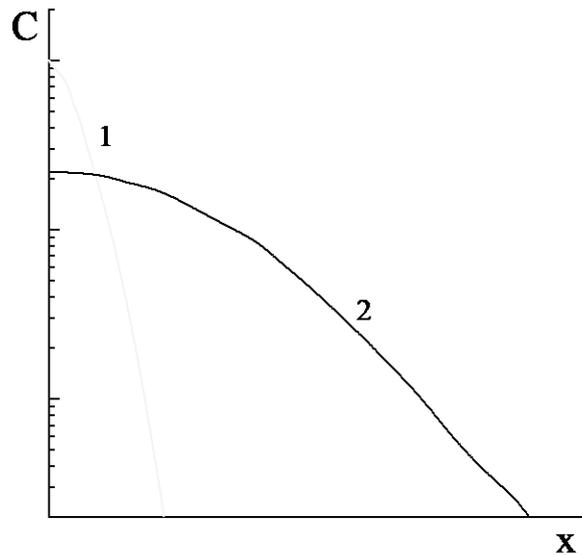


Рис. 2.4. Распределение концентрации примеси в случае двухстадийной диффузии: 1 – профиль распределения примеси на стадии загонки; 2 – профиль распределения примеси на стадии разгонки

Глубина залегания *p-n*-перехода имеет вид:

$$x = 2\sqrt{D_2 t_2 \ln\left(\frac{C_0}{C_{II}}\right)}. \quad (2.11)$$

Диффузия из слоя конечной толщины

Если соотношение $\sqrt{D_2 t_2} \gg \sqrt{D_1 t_1}$ не соблюдается, то нельзя считать, что диффузия происходит из бесконечно тонкого слоя с ограниченным содержанием примеси, как это было в предыдущем случае. Здесь глубина диффузии на стадии загонки сравнима с глубиной диффузии на стадии

разгонки и распределение примеси на стадии загонки влияет на окончательное распределение примесных атомов.

Решением диффузионного уравнения (2.2) будет

$$C(x, t) = \frac{C_s}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erf} \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (2.12)$$

где h – толщина поверхностного слоя.

Это решение получено в предположении, что вся примесь из слоя толщиной h диффундирует только в полупроводник, а внешняя граница $x = 0$ является отражающей.

Глубина залегания диффузионного p - n -перехода вычисляется по формуле, в которой учитывается наличие двух сравнимых по глубине диффузии стадий

$$x = 2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2} \sqrt{\ln \frac{C_s}{C_{II}}}. \quad (2.13)$$

Диффузия из полуограниченного источника

При описании этой модели диффузии предполагается, что среда, расположенная при $x < 0$, изначально содержит однородно распределенную легирующую примесь с концентрацией C_0 , убыль которой при диффузии в полупространство $x > 0$ не восполняется внешним источником. Следовательно, начальные и граничные условия записываются в форме:

начальные условия

$$C(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} C_0 & \text{при } -\infty < x < 0, \\ 0 & \text{при } 0 < x < \infty; \end{cases} \quad (2.14)$$

$$\text{граничные условия } C(x, t)|_{x \rightarrow -\infty} \rightarrow C_0 \text{ и } C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \text{ при } t > 0. \quad (2.15)$$

Диффузия из полуограниченного источника рассматривается в двух основных вариантах: в случае гомогенной и гетерогенной систем. При описании модели для гомогенной системы полагается, что растворимость примеси и коэффициент диффузии примеси одинаковы для материала источника и полупроводника.

В этом случае распределение концентрации примеси имеет следующий вид (рис. 2.5):

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.16)$$

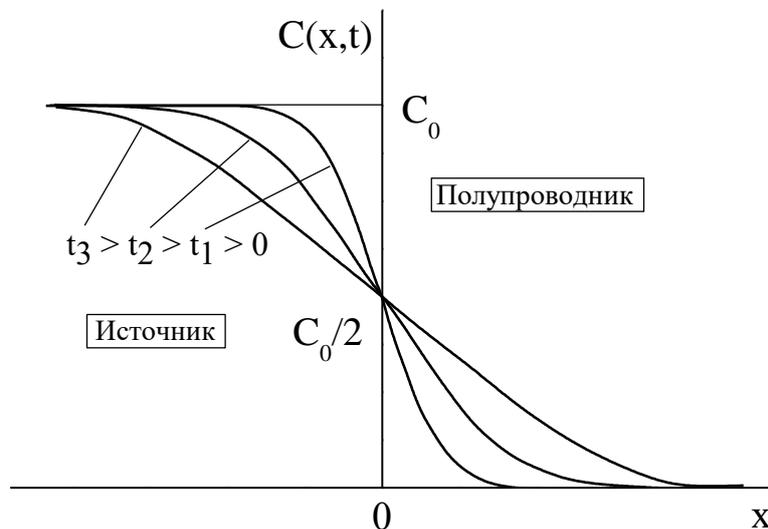


Рис. 2.5. Распределение легирующей примеси при диффузии из полуограниченного источника в однородной системе

В случае *гетерогенной* системы источник и полупроводник должны рассматриваться как две отдельные среды с искомыми распределениями диффузанта: $C_1(x, t)$ – в источнике (при $-\infty < x < 0$) и $C_2(x, t)$ – в полупроводнике (при $0 < x < \infty$). Для каждой из этих функций записывается свое диффузионное уравнение, а начальные и граничные условия (2.14) и (2.15), переписанные с введением индексов 1 и 2, дополняются следующими граничными условиями при $x = 0$, обеспечивающими:

– непрерывность потока из-за отсутствия накопления примеси на границе:

$$D_1 \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_2 \frac{\partial C_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \text{при } t > 0; \quad (2.17)$$

– перераспределение примеси между средами из-за различия ее растворимости в веществе источника и в полупроводнике, характеризуемое коэффициентом распределения (сегрегации) $K = C_{s1}/C_{s2}$:

$$C_1(x, t)|_{x=0} = K \cdot C_2(x, t)|_{x=0} \quad \text{при } t < 0. \quad (2.18)$$

Решение данной граничной задачи имеет следующий вид:

$$C_1(x, t) = \frac{C_0}{K + R} \left(K - R \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \quad \text{при} \quad -\infty < x < 0, \quad (2.19)$$

$$C_2(x, t) = \frac{C_0}{K + R} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \quad \text{при} \quad 0 < x < \infty,$$

где введено обозначение $R = (D_2/D_1)^{1/2}$.

Характер распределения легирующей примеси, описываемый формулами (2.19), представлен на рис. 2.6.

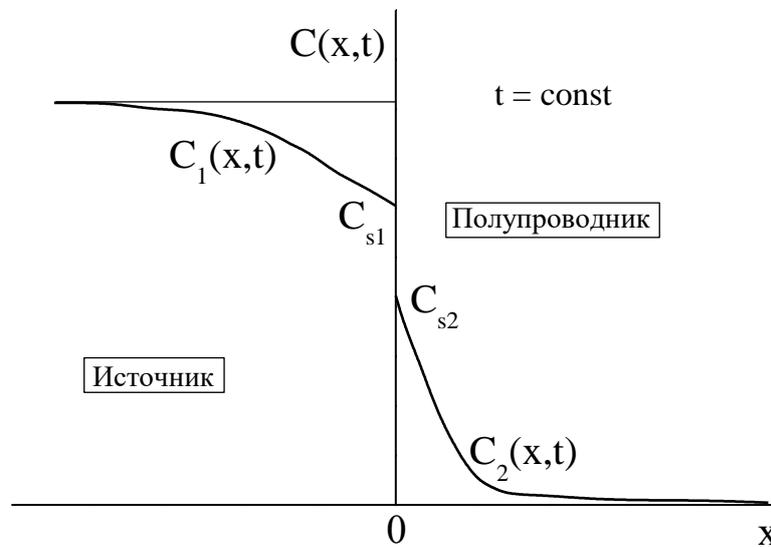


Рис. 2.6. Распределение легирующей примеси при диффузии из полуограниченного источника в гетерогенной системе

Согласно (2.18), отличный от единицы коэффициент распределения обеспечивает различные поверхностные концентрации C_{s1} и C_{s2} в смежных фазах ($K > 1$). При разных коэффициентах диффузии ($D_1 \neq D_2$) требование (2.17) равенства диффузионных потоков на границе раздела сред обеспечивает различный наклон кривых по разные стороны от границы ($D_1 > D_2$). Поскольку на границе отсутствуют источники стока или истока частиц и нет их накопления, в любой момент времени количество ушедших из источника и поступивших в полупроводник частиц одинаково. Таким образом, на рис. 2.6 площади выше кривой $C_1(x)$ до горизонтальной линии C_0 и под кривой $C_2(x)$ должны быть равными.

Двойная последовательная диффузия

При изготовлении диффузионных транзисторов, тиристорных, варикапов и многих других приборов и интегральных микросхем активную структуру получают путем последовательной диффузии примесей, создающих слои с различным типом электропроводности.

Атомы акцепторной и донорной примесей взаимно компенсируют друг друга, поэтому при расчёте профиля распределения концентрациям придают положительный (для акцепторов) и отрицательный (для доноров) знаки или наоборот.

Диффузия первой примеси проводится в две стадии: загонки и разгонки с низкой поверхностной концентрацией и большой глубиной, служит для создания базовой области. Диффузию второй примеси обычно проводят из бесконечного источника с высокой поверхностной концентрацией и малой глубиной. Она предназначена для получения эмиттерной области с электропроводностью противоположного знака. В результате в заданном месте пластины полупроводникового материала формируется транзисторная структура *n-p-n*- или *p-n-p*-типа.

Если ведется двойная последовательная диффузия акцепторной примеси с параметрами $C_{s,A}$, D_A , t_A (создание базовой области *p*-типа), а затем донорной примеси с параметрами $C_{s,D}$, D_D , t_D (создание эмиттерной области *n*-типа) в полупроводник с электропроводностью *n*-типа (коллекторная область), равномерно легированный примесью с концентрацией C_{II} , то суммарное распределение концентрации имеет вид:

$$C(x, t) = \left| C_{s,D} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_D t_D}} - \frac{Q}{\sqrt{\pi(D_A t_A + D_A^* t_D)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4(D_A t_A + D_A^* t_D)}\right) + C_{II} \right|, \quad (2.20)$$

где $Q = C_{s,A} \sqrt{\pi(D_A t_A + D_A^* t_D)}$.

Коэффициент D_A^* учитывает перемещение акцепторной примеси во время эмиттерной диффузии.

На рис. 2.7 показан профиль распределения концентрации примесей в кремнии при создании диффузионного *n-p-n*-транзистора.

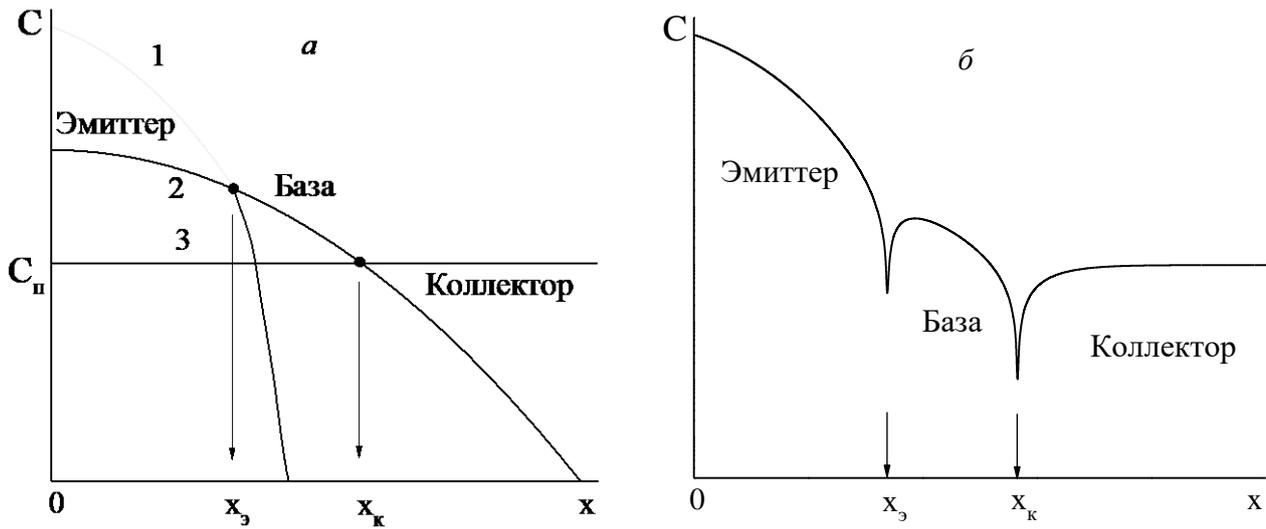


Рис. 2.7. Распределение концентрации примеси в случае двойной последовательной диффузии (а): 1 – профиль распределения примеси для эмиттерной диффузии; 2 – профиль распределения примеси для базовой диффузии; 3 – концентрация примеси в исходной подложке; б – суммарное распределение примеси, полученное по выражению (2.20)

Для определения глубины залегания *эмиттерного p-n-перехода* ($x_э$) приравняем суммарную концентрацию нулю и учтем, что $C_п$ во много раз меньше концентраций диффундирующих доноров и акцепторов.

$$C_{s,д} \operatorname{erfc} \frac{x_{j,э}}{2\sqrt{D_д t_д}} = C_{s,А} \exp\left(-\frac{x_{j,э}^2}{4D_А t_А}\right).$$

Воспользуемся аппроксимацией *erfc*-функции

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \cong \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + 0.3\right)^2\right],$$

$$C_{s,д} \exp\left[-\left(\frac{x_{j,э}}{2\sqrt{D_д t_д}} + 0,3\right)^2\right] = C_{s,А} \exp\left(-\frac{x_{j,э}^2}{4D_А t_А}\right),$$

$$x_{j,э} = \frac{\sqrt{\ln(C_{s,д}/C_{s,А})}}{\sqrt{\left(\frac{1}{2\sqrt{D_д t_д}} + \frac{0,3}{x_{j,э}}\right)^2 - \frac{1}{4D_А t_А}}}. \quad (2.21)$$

Уравнение (2.21) решается посредством итераций. За начальное значение используем величину $x_{j,0} = 6\sqrt{D_D t_D}$, тогда

$$x_{j,1} \approx \sqrt{\frac{\ln(C_{s,D}/C_{s,A})}{\frac{1}{4D_D t_D} - \frac{1}{4D_A t_A}}}$$

Уточнённое значение глубины залегания эмиттерного р-п-перехода

$$x_{j,2} = \sqrt{\frac{\ln(C_{s,D}/C_{s,A})}{\left(\frac{1}{2\sqrt{D_D t_D}} + \frac{0,3}{x_{j,1}}\right)^2 - \frac{1}{4D_A t_A}}}$$

При определении глубины залегания *коллекторного* перехода следует учесть его смещение при эмиттерной диффузии, поэтому

$$x_{j,k} = 2\sqrt{D_A t_A + D_A^* t_D} \sqrt{\ln(C_{s,A}/C_{п})}. \quad (2.22)$$

Локальная диффузия

При изготовлении СВЧ полупроводниковых приборов с малыми размерами активных областей и МОП-структур необходимо знать распределение примеси не только в глубь полупроводника, но и по его объему. Одномерное решение диффузионного уравнения Фика при локальной диффузии не дает результатов, достаточно хорошо соответствующих эксперименту, поскольку поверхность планарного р-п-перехода в окрестности края оксидной пленки не является *эквидистантной* (равноотстоящий, равноудаленный) относительно источника примесных атомов. Таким образом, возникает необходимость исследования двух- и трехмерных моделей диффузионных процессов.

Для источников с фиксированным количеством примеси в поверхностном слое используется трехмерное уравнение Фика:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (2.23)$$

Решение уравнения (2.23) имеет вид:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{4\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \left(1 + \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.24)$$

Для данной глубины, задавая сечение по оси z , рассчитывается распределение концентрации в зависимости от координаты x . Таким образом, можно получить семейство кривых, которые дадут пространственную картину распределения концентрации примеси и степень ее проникновения под край оксидной маски (рис. 2.8).

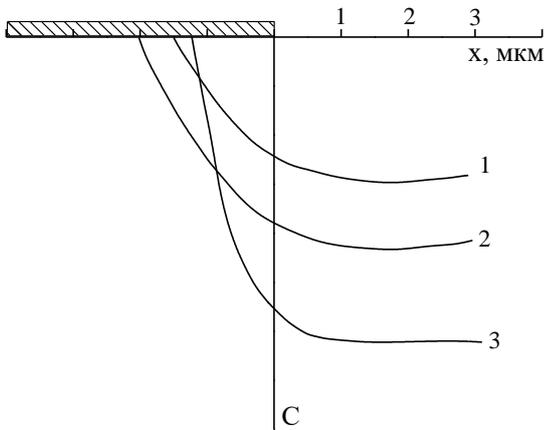


Рис. 2.8. Распределение концентрации примеси в случае локальной диффузии:
 1 – $y = 2$; $z = -1$;
 2 – $y = 2$; $z = 2$;
 3 – $y = 1$; $z = 2$

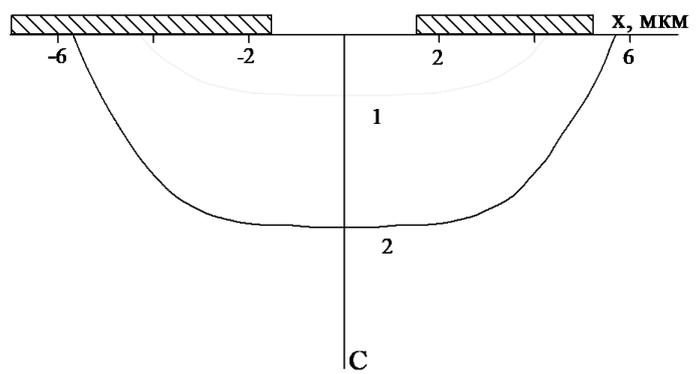


Рис. 2.9. Распределение концентрации примеси в случае локальной диффузии:
 1 – глубина 3 мкм;
 2 – глубина 1 мкм

Трехмерное решение справедливо, если окна обладают размерами, большими $8\sqrt{Dt}$. С уменьшением ширины окна задача использования трехмерного уравнения для расчета распределения усложняется. В этом случае говорят о диффузии в узкую щель, и процесс описывается двумерным уравнением Фика.

Если ширина окна находится в пределах $4\sqrt{Dt} < w < 8\sqrt{Dt}$, то распределение примеси (рис. 2.9) определяется по следующей формуле:

$$C(x, y, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \left(\operatorname{erfc} \frac{x-w}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{x+w}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Аналитическое выражение для окна шириной меньше $4\sqrt{Dt}$ получить невозможно.

2.2. Основные типы диффузионных процессов на удаление вещества из твердого тела

С точки зрения технологии микроэлектронных устройств основным процессом диффузионного удаления атомов вещества является *геттерирование*, которое заключается в удалении примесей металлов и другого типа нежелательных дефектов кристаллов из активной части приборов на пластине (слой полупроводника) с последующей их локализацией в области, далекой от активной части, или полном удалении их из полупроводниковых пластин.

Технология геттерирования заключается в нанесении на поверхность полупроводника материала, называемого *геттером*, который (обычно в расплавленном состоянии) эффективно экстрагирует растворенные в полупроводнике примеси. Так, для удаления быстро диффундирующих примесей меди, золота и железа, создающих нежелательные глубокие ловушки в кремнии, в качестве геттера используют фосфорно-силикатное стекло.

Кроме того, диффузионные процессы на удаление атомов примеси из твердого тела имеют место при проведении процесса *обезгаживания* элементов конструкции вакуумных приборов, от чего зависит дальнейшая работоспособность всего прибора в целом.

Рассмотрим закономерности диффузионного удаления вещества из твердого тела на примере вакуумного обезгаживания пластины с неограниченными поперечными размерами.

В одномерном случае нестационарная диффузия газа в твердых телах описывается вторым законом Фика (2.2).

Начальные условия в силу однородного исходного распределения газа имеют вид:

$$C(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} C_0 & \text{при } 0 \leq x < \infty, \\ 0 & \text{при } x < 0; \end{cases}$$

граничное условие: $C(x, t)|_{x=0} = 0$ $C(x, t)|_{x \rightarrow \infty} = C_0$ при $t > 0$.

Решение (2.2) с учетом условий имеет вид:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.25)$$

Качественный вид решения (2.25) показан на рис. 2.10 для разных моментов времени.

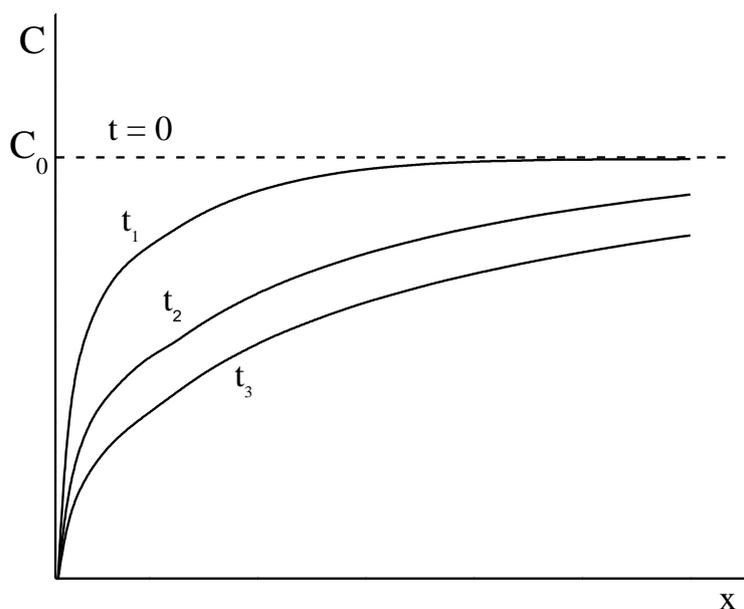


Рис. 2.10. Распределение растворенного газа при обезгаживании в разные моменты времени: $t_3 > t_2 > t_1$

Используя распределение концентрации примеси (2.25), можно рассчитать скорость удельного газовыделения по формуле:

$$J(t) = D \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (2.26)$$

Выражения (2.25) и (2.26) перестают работать, когда профили обезгаживания противоположных сторон пластины смыкаются.

Следует отметить, что конечной целью обезгаживания является не достижение предельно низкой концентрации остаточных растворенных газов, а обеспечение малых газовых потоков в эксплуатационном режиме работы прибора.

Расчетные задания

1. Построить одномерную математическую модель процесса диффузии индия в кремний из бесконечного источника (стадия загонки).

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$C_s, \text{см}^{-3}$	$C_p, \text{см}^{-3}$
<i>In</i>	18	3,88	1100	1200	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{15}$

1) Получить зависимость коэффициента диффузии от температуры ($T = 1000\text{--}1600 \text{ K}$), рассчитать коэффициент диффузии примеси для заданной температуры;

2) получить распределение концентрации примеси в полупроводнике, представить в виде графика $C = f(x, t)$;

3) определить глубину залегания *p-n*-перехода.

2. Построить одномерную математическую модель процесса диффузии алюминия в кремний из ограниченного источника (стадия разгонки)

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T_{\text{загонки}}, \text{°C}$	$t_1, \text{мин}$	$C_s, \text{см}^{-3}$	$C_p, \text{см}^{-3}$
<i>Al</i>	4,8	3,35	1150	20	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{17}$

Время разгонки $t_2 = 1\text{--}1,5$ часа, подобрать самостоятельно.

Температура разгонки $T = T_{\text{загонки}} + 300 \text{ K}$.

1) Рассчитать коэффициент диффузии примеси для загонки и разгонки при заданных температурах;

2) получить распределение концентрации примеси в полупроводнике, представить в виде графика $C = f(x, t)$;

3) определить глубину залегания *p-n*-перехода.

3. Построить одномерную математическую модель распределения примесей в кремнии при одностадийной диффузии из бесконечного источника (стадия загонки).

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T_x, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$x_{p-n}, \text{мкм}$	$C_s, \text{см}^{-3}$
<i>P</i>	20,0	3,77	1150	600	1	$8 \cdot 10^{20}$
<i>Sb</i>	9,2	3,94	1200	600	1	$1 \cdot 10^{19}$
<i>B</i>	$6 \cdot 10^{-7}$	1,69	1100	600	1,5	$1 \cdot 10^{20}$
<i>Ga</i>	90	3,90	1200	1200	2	$1 \cdot 10^{18}$

1) Получить зависимости коэффициента диффузии от температуры ($T = 1000\text{--}1600 \text{ K}$);

2) получить распределение концентрации примеси в полупроводнике при температуре T_x , представить в виде семейства зависимостей:

- $C = f(x)$ при заданном t ;
- $C = f(t)$ при заданном x .

4. Построить одномерную математическую модель распределения примесей в кремнии при одностадийной диффузии из ограниченного источника (стадия разгонки).

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T_{\text{загонки}}, \text{°C}$	$t_1, \text{с}$	$X_{p-n}, \text{мкм}$	$C_s, \text{см}^{-3}$
<i>P</i>	20,0	3,77	1150	600	1	$8 \cdot 10^{20}$
<i>Sb</i>	9,2	3,94	1200	600	1	$1 \cdot 10^{19}$
<i>B</i>	$6 \cdot 10^{-7}$	1,69	1100	600	1,5	$1 \cdot 10^{20}$
<i>Ga</i>	90	3,90	1200	1200	2	$1 \cdot 10^{18}$

Время разгонки $t_2 = 1-1,5$ часа, подобрать самостоятельно.

Температура разгонки $T = T_{\text{загонки}} + 300 \text{ К}$.

1) Рассчитать коэффициент диффузии примеси для загонки и разгонки при заданных температурах;

2) получить распределение концентрации примеси в полупроводнике, представить в виде семейства зависимостей:

- $C = f(x)$ при заданном t ;
- $C = f(t)$ при заданном x .

5. Построить одномерную математическую модель распределения мышьяка в кремнии при двухстадийной диффузии.

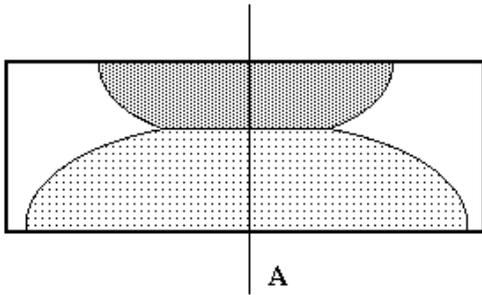
$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	$t_1, \text{мин}$	$t_2, \text{мин}$	$C_s, \text{см}^{-3}$	$C_n, \text{см}^{-3}$
34,0	3,90	1373	1473	15	60	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{17}$

1) Рассчитать коэффициент диффузии примеси для загонки и разгонки при заданных температурах;

2) получить распределение концентрации примеси в полупроводнике, представить на одном графике распределение $C(x)$ для загонки и разгонки;

3) определить глубину залегания $p-n$ -перехода.

6. Построить одномерную математическую модель распределения концентрации примеси в сечении А. Диффузия проводится в одну стадию (загонка) одновременно с двух сторон тонкой пластины. Определить положение $p-n$ -перехода. Толщина пластины – 10 мкм.

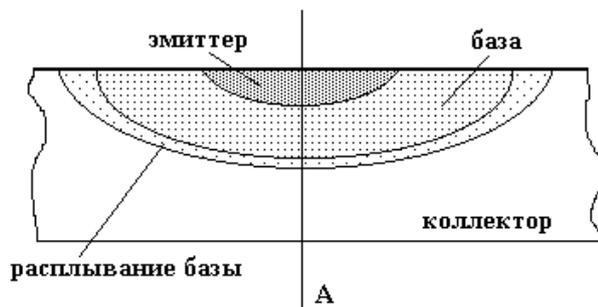


Подобрать условия проведения диффузии: время и температуру таким образом, чтобы концентрация на границе p - n -перехода была больше или равна концентрации носителей в собственном полупроводнике $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Значение температуры варьировать в диапазоне 1173–1573 К, время – 0,5–1,5 часа.

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$C_s, \text{см}^{-3}$
P	20,0	3,77	$8 \cdot 10^{20}$
B	$6 \cdot 10^{-7}$	1,69	$1 \cdot 10^{20}$

7. Построить одномерную математическую модель распределения концентрации примеси в эмиттерной и базовой области для сечения А.



Учесть "расплывание базы" при эмиттерной диффузии. Область коллектора (кремний) легирована равномерно с концентрацией $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Результаты расчета представить в графической форме.

Примесь	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ}$	$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	$t_1, \text{мин}$	$t_2, \text{мин}$	$C_s, \text{см}^{-3}$
База B	$6 \cdot 10^{-7}$	1,69	1273	1473	15	60	$3 \cdot 10^{19}$
Эмиттер As	34,0	3,90	1473	-	25	-	$1 \cdot 10^{21}$

- 1) Определить тип биполярного транзистора;
- 2) получить распределение концентрации примесей в полупроводнике;
- 3) определить глубины залегания эмиттерного и коллекторного переходов.

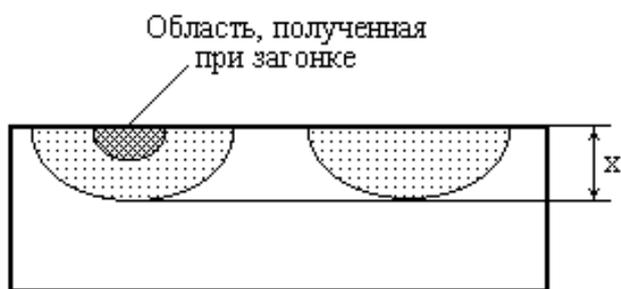
8. Построить одномерную математическую модель диффузии из ограниченного источника.

$t, \text{с}$	Значения концентрации примеси $C(x, t)$ (10^{23} м^{-3}) на глубине x (мкм)								
	-2,4	-1,8	-1,2	-0,6	0	0,6	1,2	1,8	2,4
200	0,41	0,90	1,95	3,23	3,72	3,17	2,14	0,85	0,28
500	0,97	1,37	1,93	2,21	2,44	2,10	1,96	1,36	0,94
700	1,07	1,23	1,76	1,79	1,99	1,79	1,54	1,25	1,08

Значения коэффициента диффузии D и количества диффузанта Q неизвестны.

- 1) Определить значения D и Q всеми возможными способами;
- 2) построить графики зависимости $C(x, t)$, нанеся на них теоретические кривые в виде непрерывных линий и экспериментальные данные в виде точек.

9. Построить одномерную математическую модель процесса диффузии. В кремниевой пластине при загонке сформирована примесная область. Необходимо провести процесс диффузии другой примеси таким образом, чтобы глубины переходов обеих областей равнялись заданной x . Загонка первой примеси проводится при температуре T_1 и времени t_1 . Загонка второй примеси и разгонка первой проводятся при температуре T_2 и времени t_2 .



Разработать программу, которая определяла бы величины T_2 и t_2 . Конкретный вид примесей выбрать самостоятельно (табл. 1, прил.). Результаты представить в графической форме.

Контрольные вопросы

1. Перечислить необходимые условия для решения задачи Коши.
2. Классификация диффузионных задач по виду начальных условий.
3. Записать начальные и граничные условия, распределение концентрации примеси в результате диффузии из постоянного источника.
4. Записать начальные и граничные условия, распределение концентрации примеси в результате диффузии из полуограниченного источника.
5. Записать начальные и граничные условия, распределение концентрации примеси в результате диффузии из ограниченного источника.
6. При описании каких диффузионных моделей используется функция ошибок $\text{erf}(z)$?
7. Изобразить распределение концентрации растворенного газа при проведении процесса обезгаживания.
8. Пояснить графически особенности стадий загонки и разгонки.

Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Современная микроэлектроника немыслима без использования тонких диэлектрических пленок, выполняющих не только пассивные, но и активные функции. Это маскирование и пассивация поверхности полупроводников, изоляция отдельных элементов интегральных схем, использование в качестве подзатворного диэлектрика в энергонезависимых элементах памяти, активного диэлектрического слоя функциональных устройств на основе МДП-структур.

Под окислением вещества понимается процесс взаимодействия его поверхности с окисляющими агентами, в качестве которых выступают кислородосодержащие соединения (O_2 , H_2O , O_3 , OH^- и т. п.).

При активном окислении летучие продукты реакции удаляются из реакционной зоны со скоростью, большей скорости их образования. В случае пассивного окисления продукты реакции образуют на поверхности тонкую диэлектрическую пленку, препятствующую переносу окислителя к реакционной поверхности раздела. Основное внимание технологов и разработчиков сосредоточено на процессах пассивного окисления, что объясняется первостепенной ролью пленок термически выращенной двуокиси кремния в планарной технологии.

Формирование пленки двуокиси кремния на подложке происходит за счет химического соединения атомов кремния с кислородом при проведении процесса в атмосфере либо сухого кислорода, либо влажного кислорода ($Si + O_2 \rightarrow SiO_2$), либо в парах воды ($\frac{1}{2}Si + 2H_2O \rightarrow \frac{1}{2}SiO_2 + H_2$). Окислитель подается к поверхности кремниевой подложки, нагретой в технологической печи до температуры 900–1200 °С. Окисление происходит гораздо быстрее в атмосфере влажного кислорода, поэтому влажное окисление используют для образования толстых пленок SiO_2 . Однако по структуре слой диоксида кремния получается более рыхлый. Для получения тонких, плотных, стабильных пленок оксида кремния применяют окисление в атмосфере сухого кислорода. На практике нередко применяют комбинированное окисление: сначала в сухом кислороде формируют совершенную границу раздела при толщине оксида до 0,1 мкм, а затем в увлажненном кислороде увеличивают толщину слоя до 0,4–0,8 мкм.

3.1. Базовая модель Дила – Гроува

Существует достаточно большое число моделей процесса термического окисления, основанных на различных исходных предположениях. На сегодняшний день более всего распространена *диффузионно-кинетическая модель Дила – Гроува или модель трех потоков*, разработанная в 1965 г. специалистами «Fairchild Semiconductor» Брюсом Дилом (Bruce Deal) и Эндрю Гроувом (Andrew Grove) для процессов получения пленок двуокиси кремния.

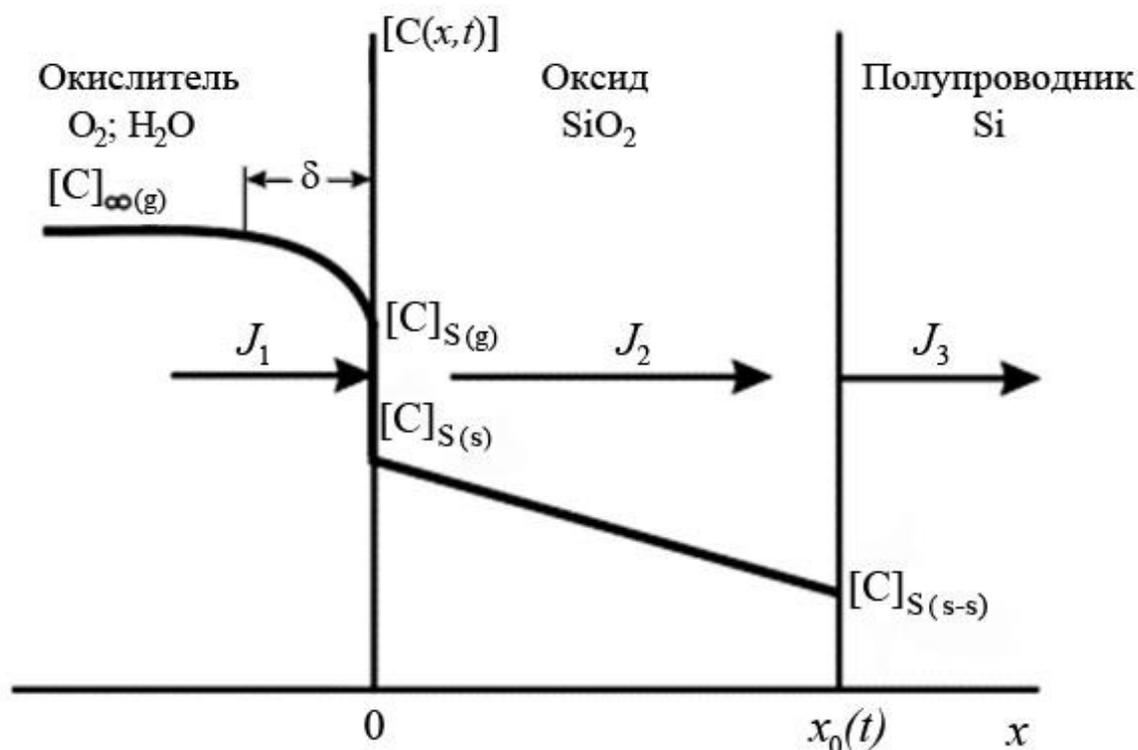


Рис. 3.1. Распределение концентрации окислителя в процессе термического окисления: J_1, J_2, J_3 – потоки окислителя. Концентрации окислителя: $[C]_{\infty(g)}$ – в объеме газовой фазы; $[C]_{S(g)}$ – на поверхности оксида со стороны газовой фазы; $[C]_{S(s)}$ – на поверхности оксида справа от плоскости $x = 0$; $[C]_{S(s-s)}$ – на поверхности полупроводника

Процесс окисления согласно модели протекает в три стадии (рис. 3.1):

- 1) диффузионный перенос молекул окислителя (O_2 или H_2O) из объема газовой фазы к поверхности раздела газ– SiO_2 и последующая их адсорбция – поток J_1 ;
- 2) диффузионный перенос растворенных в оксиде молекул окислителя через слой SiO_2 к границе SiO_2 – Si – поток J_2 ;
- 3) химическая реакция окисления кремния, протекающая на границе SiO_2 – Si – поток J_3 .

Рассмотрим более подробно каждую из стадий.

Диффузионный перенос окислителя из газовой фазы к поверхности раздела (поток J_1). В начальный момент времени атомы (молекулы) окислителя, концентрация которых в объеме равна $[C]_{\infty(g)}$, хемосорбируются на поверхности полупроводника и вступают в гетерогенную реакцию окисления. При давлениях, близких к стандартному, этот процесс протекает практически мгновенно и после образования оксидной пленки толщиной более одного монослоя сменяется процессом физической адсорбции окислителя на внешней поверхности пленки.

В неравновесном состоянии концентрация окислителя на поверхности оксида меньше $[C]_{\infty(g)}$, поэтому вблизи границы раздела образуется диффузионный пограничный слой толщиной δ , в котором происходит основное изменение концентрации от $[C]_{\infty(g)}$ до $[C]_{s(g)}$. Таким образом, поток J_1 определяется разностью концентраций окислителя:

$$J_1 = \xi ([C]_{\infty(g)} - [C]_{s(g)}), \quad (3.1)$$

где ξ – коэффициент массопереноса газовой фазы.

Диффузионный перенос окислителя через оксид к границе раздела оксид–полупроводник (поток J_2). В стационарных условиях поток J_2 через объем оксида определяется градиентом концентрации окислителя (закон Фика):

$$J_2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{[C]_{s(s)} - [C]_{s(s-s)}}{x_0}, \quad (3.2)$$

где D – коэффициент диффузии окислителя в оксиде при данной температуре; x_0 – толщина оксидного слоя.

Химическая реакция окисления кремния (поток J_3). В ходе реакции окисления полупроводника концентрация частиц окислителя уменьшается. Поток J_3 , соответствующий химической реакции окисления на границе $\text{SiO}_2\text{--Si}$, зависит от константы скорости химической реакции на поверхности (k_s) и определяется выражением:

$$J_3 = k_s [C]_{s(s-s)}. \quad (3.3)$$

При стационарных условиях должно соблюдаться равенство всех потоков:

$$J_1 = J_2 = J_3 \quad (3.4)$$

Решая систему уравнений $\begin{cases} J_1 = J_3 \\ J_2 = J_3 \end{cases}$ относительно $[C]_{S(s-s)}$, можно

записать:

$$[C]_{S(s)} = [C]_{S(s-s)} \left(1 + k_s \frac{x_0}{D} \right), \quad [C]_{S(s-s)} = \frac{[C]_{\infty(g)}}{1 + \frac{k_s}{\xi} + k_s \frac{x_0}{D}}.$$

С учетом этих соотношений поток J_3 можно записать в виде:

$$J_3 = \frac{k_s [C]_{\infty(g)}}{1 + \frac{k_s}{\xi} + k_s \frac{x_0}{D}}.$$

С другой стороны, поток окислителя, достигающий поверхности раздела $\text{SiO}_2\text{-Si}$ можно описать обыкновенным дифференциальным уравнением:

$$J_3 = N \frac{dx}{dt},$$

где N – количество молекул окислителя, необходимое для образования оксида в единичном объеме.

Следовательно, скорость роста оксидной пленки может быть определена $x(t)$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_s [C]_{\infty(g)}}{N \left(1 + \frac{k_s}{\xi} + k_s \frac{x_0}{D} \right)}. \quad (3.5)$$

В результате интегрирования получаем:

$$x^2 + Ax = B(t + t_0) \quad (3.6)$$

$$A \equiv 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\xi} \right) \approx \frac{2D}{k_s} \quad (\text{т.к. обычно } \xi \gg D), \quad B = \frac{2D[C]_{\infty(g)}}{N}, \quad t_0 \equiv \frac{x_0^2 + Ax_0}{B}.$$

где t_0 – время, соответствующее начальной толщине оксида x_0 .

Толщина x_0 представляет собой либо естественную толщину окисленного слоя полупроводника (2–8 нм), обусловленную взаимодействием поверхности полупроводника с окружающей средой, либо толщину оксида, полученную в результате предыдущего окисления (в случае проведения многократного окисления).

Решая уравнение (3.6) для значения толщины оксида x , получаем:

$$x = \frac{A}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{t + t_0}{A^2 / 4B}} - 1 \right]. \quad (3.7)$$

Полученное соотношение имеет два частных случая:

а) при малых временах окисления $t + t_0 \ll A^2/4B$ рост оксида описывается линейным законом:

$$x = \frac{B}{A} (t + t_0) \equiv k_{\text{л}} (t + t_0), \quad (3.8)$$

где $k_{\text{л}}$ – константа линейного роста.

В связи с тем, что константа линейного роста оксидного слоя зависит от константы скорости реакции:

$$k_{\text{л}} \equiv \frac{B}{A}, \quad A \equiv 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\xi} \right) \approx \frac{2D}{k_s},$$

то процесс окисления кремния на начальном этапе протекает в кинетической области, скорость роста линейно возрастает с увеличением парциального давления окислителя в газовой фазе;

б) если время окисления велико, т.е. $t + t_0 \gg A^2/4B$, то процесс окисления характеризуется параболическим законом:

$$x^2 = B(t + t_0) \equiv k_{\text{п}} (t + t_0), \quad (3.9)$$

где $k_{\text{п}}$ – константа параболического роста.

Константа параболического роста не включает константу скорости реакции:

$$k_{\text{п}} \equiv B = \frac{2D[C]_{\infty(g)}}{N},$$

процесс окисления не управляется химической реакцией, являющейся быстрой стадией процесса. Следовательно, на конечном этапе процесс

роста двуокиси кремния протекает в диффузионной области, т.е. управляется исключительно стадией диффузионного массопереноса окислителя, являющейся лимитирующей стадией, поскольку через толстый слой SiO_2 диффузия молекул окислителя происходит гораздо медленнее по сравнению с химической реакцией. Зависимость константы параболического роста $k_{\text{п}}$ от температуры определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии окислителя в оксиде.

Качественно решение уравнения (3.7) показано на рис. 3.2.

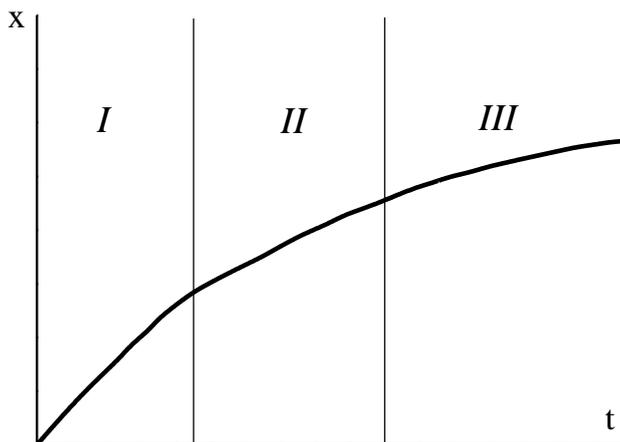


Рис. 3.2. Качественный вид зависимости толщины окисла от времени: I — область линейного роста; II — переходная область; III — область параболического роста

3.2. Перераспределение примеси при окислении

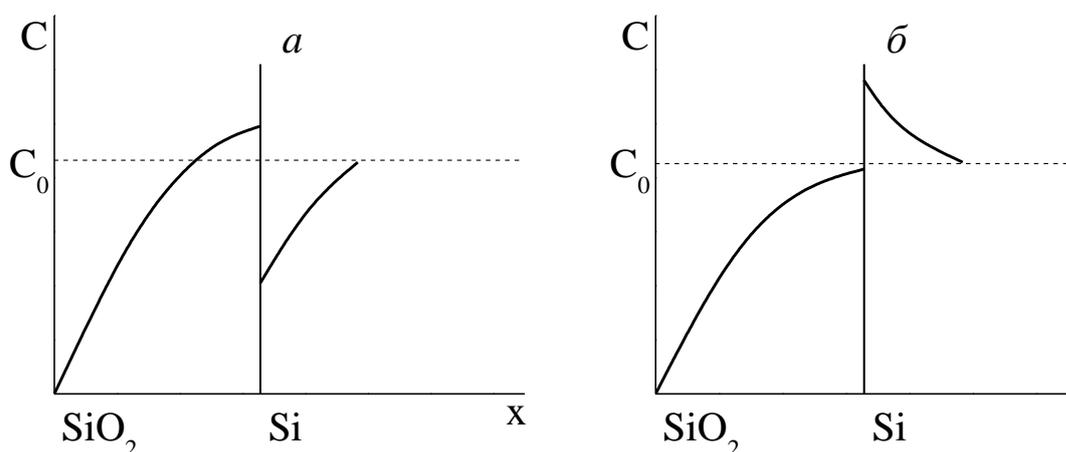
Вследствие различной растворимости диффундирующей примеси в кремнии и в образующемся диоксиде кремния происходит заметное перераспределение концентрации примесей (*сегрегация*) на границе раздела кремний–диоксид. Отношение равновесных концентраций примеси в кремнии (C_{Si}^*) и в SiO_2 ($C_{\text{SiO}_2}^*$) на границе раздела фаз называется равновесным коэффициентом сегрегации:

$$m = \frac{C_{\text{Si}}^*}{C_{\text{SiO}_2}^*}, \quad (3.10)$$

Значения коэффициента сегрегации для примесей приведены в табл. 3.1. На рис. 3.3 показано влияние коэффициента сегрегации примеси на ее распределение на границе раздела кремний–диоксид кремния.

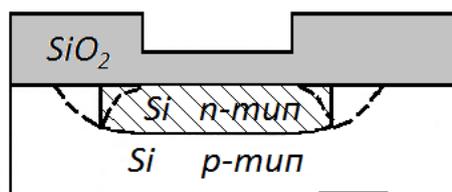
Коэффициент распределения примесей между Si и SiO₂

Примесь	m	Примесь	m
B	0,1-1,0 (800–1200 °C)	P	10
Al	10 ⁻³	As	10 ³
Ga	20–1000	Sb	10 ³

Рис. 3.3. Влияние коэффициента сегрегации на распределение примеси при термическом окислении: а – $m < 1$; б – $m > 1$

Согласно данным табл. 3.1 растворимость бора и алюминия в диоксиде больше, чем в кремнии, поэтому поверхность кремния обедняется бором и алюминием (рис. 3.3), тогда как растворимость фосфора и мышьяка выше в кремнии, чем в диоксиде, и поверхность кремния обогащается атомами этих элементов.

Наличие обедненных или обогащенных примесями слоев кремния приводит к искривлению профиля перехода вблизи поверхности раздела (рис. 3.4), что может оказать влияние на такие параметры полупроводниковых приборов, как пробивное напряжение, длина канала в МОП-приборах, а для приборов с малыми топологическими размерами – и к смыканию областей.

Рис. 3.4. Профиль структуры при совмещении процессов окисления и диффузии на границе SiO₂–Si

Таким образом, возникает задача моделирования процесса перераспределения примеси при окислении.

В этом случае диффузия происходит в двух средах с движущейся внешней границей (поверхность оксида) и движущейся границей раздела оксид–полупроводник, причем на границе раздела имеет место сегрегация примесей.

Образование оксида происходит за счет некоторого количества полупроводника, причем отношение объема полупроводника, расходуемого на окисление, к объему образовавшегося оксида ε не равно единице (для кремния величина ε лежит в пределах 0,4–0,5 в зависимости от режима окисления). Тогда для произвольного, но известного закона роста оксида получаем краевую задачу для уравнения диффузии в двух средах с разрывным коэффициентом диффузии и движущимися границами.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \right), \quad x_0(t) < x < x_1(t);$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \quad x_1(t) < x < \infty,$$

где $C_1(x,t)$ и $C_2(x,t)$ – концентрация примесей в оксиде и в полупроводнике; $D_1(x,t)$ и $D_2(x,t)$ – коэффициент диффузии примеси в оксиде и в полупроводнике; $x_0(t)$ – закон движения поверхности оксида; $x_1(t)$ – закон движения границы раздела оксид-полупроводник; $\omega(t) = x_1(t) - x_0(t)$ – закон роста толщины оксида.

Начальные условия задачи:

$$C_1(x,0) = C_1^0(x), \quad x_0(0) < x < x_1(0);$$

$$C_2(x,0) = C_2^0(x), \quad x_1(0) < x < \infty.$$

Краевые условия задачи:

$C_1(x, t) = 0$, $x = x_0(t)$ – это условие означает, что на поверхности оксида концентрация примеси равна нулю в течение всего процесса окисления. Это предположение правомочно, поскольку внешние источники примеси отсутствуют, а коэффициент диффузии в оксиде основных используемых примесей весьма мал;

$$C_2(x, t) = C_2^0(x), \quad x \rightarrow \infty$$

и условия сопряжения на подвижной границе раздела $x_1(t)$:

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + C_1 \frac{\partial x_1}{\partial t} \Big|_{x=x_1(t)-0} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + C_2 \frac{\partial x_1}{\partial t} \Big|_{x=x_1(t)+0}$$

$$C_2 \Big|_{x=x_1(t)-0} = m C_1 \Big|_{x=x_1(t)+0}.$$

Принятые допущения: коэффициенты диффузии D_1 и D_2 зависят только от температуры и, следовательно, принимают постоянные значения при решении данной задачи.

Рассмотрим две модели, которые представляют практический интерес. *Первая модель* описывает процесс окисления равномерно легированной пластины $C_2(x, 0) = C_s = \text{const}$ (C_s – исходная (равномерная) концентрация).

Согласно этой модели распределение примеси в кремнии описывается выражением:

$$C_2(x, t) = C_s + A \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} - (1 - \varepsilon) \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right], \quad (3.11)$$

где b – константа скорости окисления, зависящая от температуры процесса, влажности окисляющей атмосферы и парциального давления.

Пусть x' – координата поверхности раздела $\text{SiO}_2\text{-Si}$, тогда

$$x = x' + 2\sqrt{bt},$$

и выражение (3.11) можно переписать

$$C_2(x', t) = C_s + A \operatorname{erfc} \left[\frac{x'}{2\sqrt{D_2 t}} + \varepsilon \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right], \quad (3.12)$$

где $A = \frac{C_s(\varepsilon - m)\sqrt{\frac{b}{D_2}}}{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2 b}{D_2}\right) - (\varepsilon - m)\sqrt{\frac{b}{D_2}} \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\varepsilon^2 b}{D_2}}}$.

Концентрация примеси в оксиде постоянна:

$$C_1(x, t) = m \left(C_s + A \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\varepsilon^2 b}{D_2}} \right).$$

Вторая модель описывает процесс перераспределения примеси в случае, если исходное распределение примеси в кремнии описывается дополнительной функцией ошибок:

$$C_1(x, 0) = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right).$$

В этом случае распределение примеси на границе раздела Si–SiO₂ описывается выражением:

$$C_2(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_2 t}} \exp \left[- \left(\frac{x'}{2\sqrt{D_2 t}} + \varepsilon \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right)^2 \right] - (m - \varepsilon) \times \quad (3.13)$$

$$\times \frac{Q \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} + \varepsilon \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right)}{\sqrt{bt} \left[1 - (m - \varepsilon) \sqrt{\frac{\pi b}{D_2}} \exp \left(\varepsilon \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right)^2 \operatorname{erfc} \left(\varepsilon \sqrt{\frac{b}{D_2}} \right) \right]}.$$

Кривые перераспределения представлены на рис. 3.5.

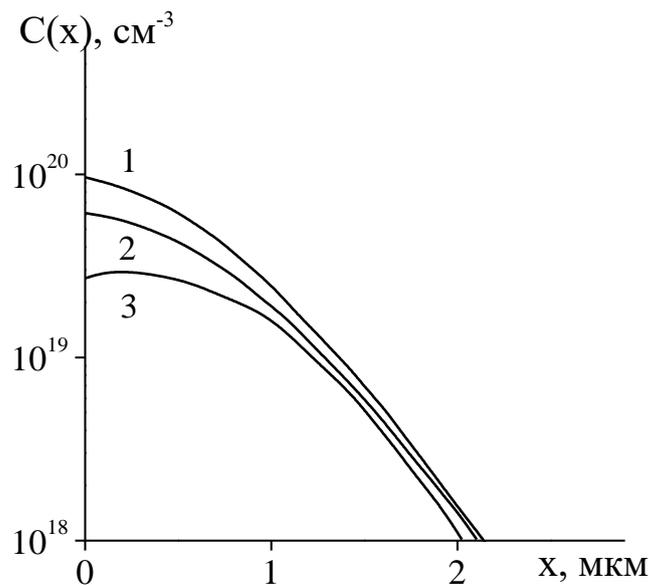


Рис. 3.5. Перераспределение примеси при окислении при разных значениях коэффициента сегрегации (m): 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 0,6

Расчетные задания

1. Построить одномерную математическую модель процесса окисления кремния в среде сухого кислорода при 950 °С.

Аналитическая модель имеет вид:

$$x = \frac{B}{2C} (\sqrt{1 + Ct} - 1),$$

где x – толщина оксида; t – время окисления; B и C – коэффициенты, зависящие от среды окисления и температуры:

$$B = b_0 e^{-b_1/T} \text{ и } C = c_0 e^{-c_1/T}.$$

Значения параметров b_0 , b_1 , c_0 и c_1 неизвестны. Экспериментальные зависимости $B = f(T)$, $C = f(T)$ представлены в таблице

T, °C	B	C	T, °C	B	C
1200	1	0,05	800	0,005	0,001
1100	0,3	0,03	700	0,0005	0,00025
1000	0,09	0,012	600	0,00005	0,0001
900	0,02	0,004			

2. Построить одномерную математическую модель процесса окисления кремния в среде влажного кислорода при 1250 °С.

Аналитическая модель имеет вид:

$$x = \frac{B}{2C} (\sqrt{1 + Ct} - 1),$$

где x – толщина оксида; t – время окисления; B и C – коэффициенты, зависящие от среды окисления и температуры:

$$B = b_0 e^{-b_1/T} \text{ и } C = c_0 e^{-c_1/T}.$$

Значения параметров b_0 , b_1 , c_0 и c_1 неизвестны. Экспериментальные зависимости $B = f(T)$, $C = f(T)$ представлены в таблице

T, °C	B	C	T, °C	B	C
1200	12,0	0,75	800	0,07	0,10
1100	7,0	0,55	700	0,008	0,04
1000	1,7	0,36	600	0,0005	0,015
900	0,4	0,20			

3. Построить одномерную математическую модель процесса окисления образца кремния в сухом кислороде при 1200 °С в течении 1 часа.

- 1) Определить толщину оксидной пленки;
- 2) оценить толщину слоя израсходованного кремния на окисление;

3) определить время для наращивания оксида на выращенном оксиде в п.1 до 0,1 мкм путем окисления во влажном кислороде при 1200 °С.

Параметры уравнения Дила–Гроува:

$$B = c_1 e^{-E_1/kT}, \quad B/A = c_2 e^{-E_2/kT}.$$

Внешняя среда	B	B/A
Сухой O ₂	c ₁ = 7,72·10 ² мкм ² /ч E ₁ = 1,23 эВ	c ₂ = 6,23·10 ⁶ мкм/ч E ₂ = 2,0 эВ
Влажный O ₂	c ₁ = 2,14·10 ² мкм ² /ч E ₁ = 0,71 эВ	c ₂ = 8,95·10 ⁷ мкм/ч E ₂ = 2,05 эВ

4. Построить одномерную математическую модель процесса окисления кремния в средах сухого и влажного кислорода при 1150 °С, используя уравнение Дила–Гроува. Параметры уравнения приведены в таблице.

T, °С	Влажный кислород			Сухой кислород		
	A, мкм	B, мкм ² /ч	t ₀	A, мкм	B, мкм ² /ч	t ₀
1200	0,05	0,72	0	0,04	0,45	0,027
1100	0,11	0,51	0	0,09	0,03	0,076
1000	0,23	0,29	0	0,165	0,01	0,037
920	0,50	0,20	0	0,235	0,005	1,4
800	-	-	-	0,37	0,001	9

Контрольные вопросы

1. Пояснить графически модуль Дила–Гроува (трех потоков).
2. Каким законом описывается массоперенос растворенных в оксиде молекул окислителя через слой SiO₂ к границе SiO₂–Si.
3. Пояснить графически способ определения параболической константы роста оксида.
4. Пояснить графически способ определения линейной константы роста оксида.
5. При каких условиях окисления реализуется линейный рост оксида?
6. При каких условиях окисления реализуется параболический рост оксида?
7. Приведите типовые условия процесса термического окисления во влажном кислороде.
8. Приведите типовые условия процесса термического окисления в сухом кислороде.
9. Что такое коэффициент сегрегации примеси на границе раздела оксид–полупроводник.
10. Охарактеризовать влияние коэффициента сегрегации на перераспределение примеси при окислении.

Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

В настоящее время основным методом создания сверхтонких легированных слоев при производстве интегральных микросхем является ионная имплантация.

Ионное легирование или ионная имплантация – это процесс внедрения в мишень ионизированных атомов с энергией, достаточной для проникновения в ее приповерхностные области. Глубина залегания имплантированной примеси, которая пропорциональна энергии ионов, может быть выбрана исходя из требований конкретного применения имплантированной структуры.

Преимущества ионной имплантации обусловлены нетепловым характером взаимодействия легирующего вещества и твердого тела:

- универсальность, так как позволяет вводить любые примеси в любое твердое тело: металл, диэлектрик, полупроводник;

- обеспечивает изотопную чистоту легирования, практически исключая попадание неконтролируемых примесей в легированный слой;

- проводится при низких температурах (в ряде случаев при комнатной). Отжиг имплантированных слоев происходит при температурах существенно более низких, чем при диффузионном легировании, что обеспечивает плоскостность фронта легирования и простоту локализации процесса с помощью обычных фоторезистивных масок.

- возможность получать легированные слои под поверхностью, в объеме полупроводника через тонкие слои диэлектриков (SiO_2 и Si_3N_4) и резистивных материалов;

- возможность управлять распределением примеси во всех трех измерениях путем изменения энергии ионов.

Недостатком метода является образование большого количества радиационных дефектов в облученном материале вплоть до образования аморфного слоя. Эти дефекты могут как искажать профили распределения примеси, так и приводить к геттерированию (захват дефектами нежелательных примесей). Для устранения образовавшихся дефектов кристаллической структуры применяют кратковременную термическую

обработку (отжиг) при 900–1100 К.

Кроме того, к ограничениям в применении ионной имплантации можно отнести малую глубину проникновения ионов и, как следствие, малую глубину залегания *p-n*-переходов, затрудняющую применение последующих технологических обработок и предъявляющую высокие требования к качеству исходной поверхности полупроводника.

4.1. Физические основы метода

Ионы, ускоренные до средних и высоких энергий, при внедрении в решетку твердого тела взаимодействуют с ядрами и электронными оболочками атомов мишени, теряют свою энергию и тормозятся до тепловых скоростей.

Различают два механизма энергетических потерь ускоренного иона в твердом теле:

– ядерные (упругие) столкновения, когда ион взаимодействует с атомом мишени, как с единым целым, и его энергия переходит в энергию поступательного движения атомов мишени;

– электронные (неупругие) столкновения, при которых ион взаимодействует с электронной оболочкой атома мишени и расходует свою энергию на ионизацию или возбуждение атома.

Ядерные столкновения сопровождаются большими потерями энергии иона и приводят к значительному изменению направления его движения. Они обуславливают разупорядочение структуры мишени, образуя на пути внедрения целые области (кластеры) с нарушенной структурой **1** (рис. 4.1), содержащие высокую концентрацию дефектов по Френкелю, или в поверхностном слое **2** (рис. 4.1) – дефектов по Шоттки.

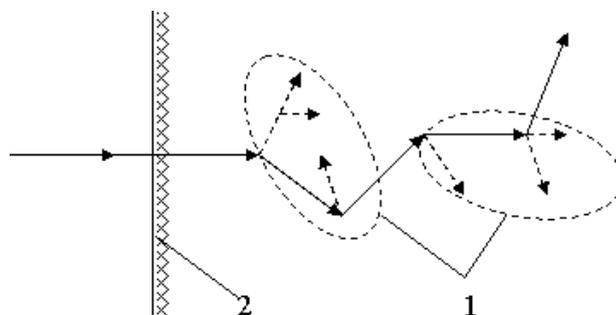


Рис. 4.1. Схема образования разупорядоченных областей кристалла. Сплошные линии – траектории внедряющихся ионов, пунктирные – траектории атомов отдачи

В образовании кластеров принимают участие и атомы отдачи, обладающие энергией, превышающей энергию связи атома мишени в узле решетки. Размеры кластеров могут достигать 10 нм. Их перекрытие при большой плотности падающих ионов может привести к образованию макроскопических аморфизованных областей кристалла. Для каждого типа мишени и массы внедренных ионов существует предельное значение плотности ионного потока, называемой **дозой аморфизации**.

При **электронном рассеянии** потери энергии в каждом акте столкновения существенно меньше, изменение первоначального направления движения незначительно, а дефекты обычно не образуются.

Преобладание того или иного механизма потерь энергии ионов зависит от энергии (E) и атомного номера падающих ионов (z): при малых энергиях и больших атомных номерах в основном наблюдается ядерное торможение, при больших E и малых z – электронное.

Если ион имеет заряд e , то под действием разности потенциалов он получит энергию

$$E = eU. \quad (4.1)$$

Поток ионов, проходящих через единичную площадку мишени в единицу времени называется **дозой облучения** (Q), которой соответствует поверхностная концентрация ионов (N_s), бомбардирующей мишень:

$$N_s = \frac{Q}{en} = \frac{I\tau}{en}, \quad (4.2)$$

где e – заряд электрона; n – степень ионизации ионов; I – ионный ток, A/m^2 ; τ – длительность внедрения, с.

При имплантации с плотностью тока пучка ионов 1 мкА/см^2 в течение 1 с при $n = 1$ получают дозу $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Проведение процесса ионной имплантации с величиной тока ионного пучка 1 мА в течение 100 с позволяет получить концентрацию легирующей примеси 10^{20} – 10^{21} см^{-3} , что соответствует пределу растворимости примесей в кремнии на пластинах диаметром 100 мм.

4.2. Теория ионного торможения или Линхарда – Шарфа – Шиотта

При движении в твердом теле имплантированный ион в результате многократных столкновений с ядрами и электронами теряет свою энергию и останавливается. Результатом столкновений является образование точечных дефектов в материале мишени и даже областей с аморфным разупорядоченным строением (рис. 4.2). Полная длина пути, пройденного ионом, и ее проекция на направление первоначального движения иона называются соответственно *пробегом* R и *проекцией* R_p пробега (рис. 4.2, а).

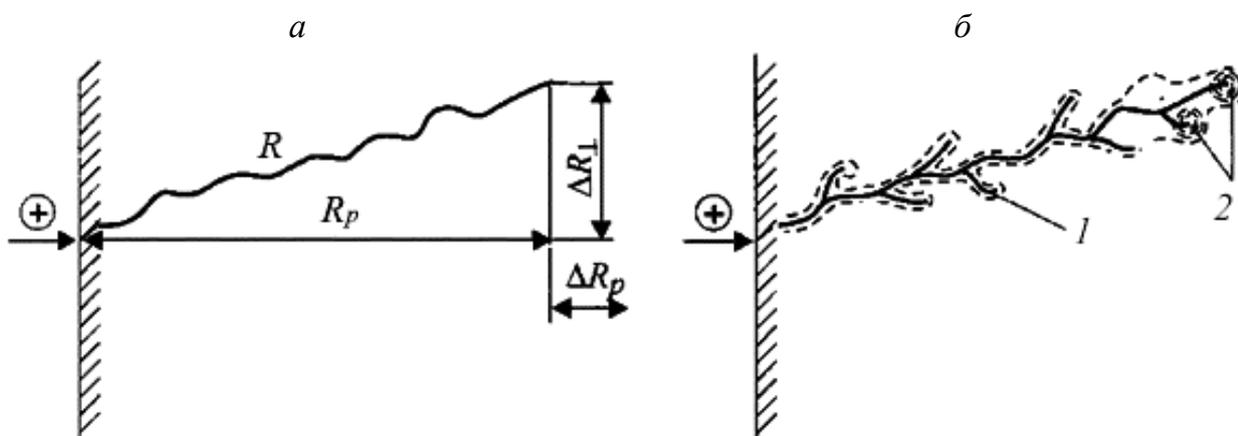


Рис. 4.2. Схема движения внедряемого иона: а – пробег R , проекция пробега R_p и рассеяние пробегов ΔR_p и ΔR_{\perp} ; б – образование дефектных областей в подложке на пути иона (1 – точечные дефекты; 2 – аморфные области)

Количество столкновений, которым подвергаются внедренные ионы, на определенном участке траектории в мишени статистически различно, поэтому разной является проецированная длина пробега отдельных ионов до остановки. Флуктуация или рассеяние величины проецированного пробега обозначается через ΔR_p (*проецированное рассеяние*). Кроме того, существует флуктуация окончательного положения ионов относительно направления первоначального движения, называемая *боковым рассеянием* ΔR_{\perp} .

Теория пробегов ионов в аморфной и кристаллической мишени была построена в 1963 году датскими физиками Дж. Линдхардом, М. Шарффом и Х. Шиоттом (J.Lindhard, M.Scharff, H.E.Schiott) и получила название теории ЛШШ.

Она базируется на следующих предположениях:

- 1) твердое тело, в которое внедряются ионы примеси (мишень), является однородным, изотропным, аморфным;
- 2) рассеяние ионов в мишени носит случайный характер, а распределение их пробегов описывается функцией Гаусса;
- 3) механизмы потери энергии при взаимодействии с ядрами атомов мишени и электронами независимы и аддитивны, т.е.

$$\frac{dE}{dx} = N[S_n(E) + S_e(E)], \quad (4.3)$$

где S_n – ядерная тормозная способность; S_e – электронная тормозная способность; E – энергия частицы в точке z , расположенной на ее пути; N – среднее число атомов в единице объема мишени (в кремнии $N = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$).

По теории ЛШШ полный пробег иона с начальной энергией E_0 описывается формулой:

$$R = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}. \quad (4.4)$$

Для упрощения выкладок в теории ЛШШ вводят безразмерную энергию ε и полный пробег иона ρ :

$$\varepsilon = E_0 \frac{0,885a_0M_2}{e^2Z_1Z_2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}(M_1 + M_2)},$$

$$\rho = R \frac{4\pi(0,885)^2 a_0^2 N M_1 M_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})(M_1 + M_2)},$$

где a_0 – первый боровский радиус ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$); Z_1 и Z_2 – атомные номера движущейся частицы и атома мишени соответственно; M_1 и M_2 – их атомная масса.

В результате такой замены получаем

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n + \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e.$$

С достаточно хорошим приближением сечение ядерного торможения описывается выражением:

$$S_n = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = 0,278 \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} N = \frac{1}{2k_n}, \quad (4.5)$$

где k_n – коэффициент ядерной замедляющей способности.

Следует отметить, что ядерная замедляющая способность вещества не зависит от энергии движущегося иона.

Для электронного торможения по теории ЛШШ эффективность торможения ионов со скоростью, меньшей скорости электронов, обладающих энергией, соответствующей энергии Ферми, пропорциональна квадратному корню из их энергии

$$S_e = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = k_e \varepsilon^{1/2}, \quad (4.6)$$

где k_e – коэффициент электронной замедляющей способности;

$$k_e = \frac{0,0793 Z_1^{\frac{2}{3}} Z_2^{\frac{1}{3}} (M_1 + M_2)^{\frac{3}{2}}}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} M_1^{\frac{3}{2}} M_2^{\frac{1}{2}}}.$$

Тогда выражение (4.4) может быть проинтегрировано, в результате чего получаем:

$$R = 2 \frac{\sqrt{E}}{k_e} - \frac{1}{k_n k_e^2} \ln(1 + 2k_n k_e \sqrt{E}). \quad (4.7)$$

Между полным пробегом R и его средней проекцией R_p существует приближенное соотношение:

$$R_p = \frac{R}{1 + \frac{1}{3} \frac{M_2}{M_1}}. \quad (4.8)$$

Среднее квадратичное отклонение пробега (дисперсия) можно рассчитать из соотношения

$$\frac{\Delta R_p^2}{R_p^2} \approx \frac{\Delta R^2}{R^2} = \frac{2}{3} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (4.9)$$

Зная величины R_p и ΔR_p , можно определить распределение пробегов, а значит и распределение концентрации имплантированных ионов в неориентированных или аморфных мишенях. В прил. 2 приведены значения средней проекции пробега и среднего нормального отклонения проекции пробега для различных ионов в мишени кремния и арсенида галлия.

4.3. Профили распределения внедренных ионов

Нормальное распределение

При внедрении ионов в аморфную мишень распределение пробегов в теории ЛШШ принято описывать нормальным законом (распределение Гаусса):

$$C(z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \pm C_{\text{п}}, \quad (4.10)$$

где z – координата в направлении падающего пучка ионов; Q – доза облучения, см^{-2} ; $C_{\text{п}}$ – исходная концентрация примеси в мишени; "+" соответствует случаю изотипного легирования; "-" соответствует образованию p - n -перехода.

Максимум концентрации примеси в отличие от диффузионного распределения лежит не на поверхности, а на глубине $z = R_p$, при этом:

$$C_{\text{max}} = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p}, \quad (4.11)$$

а поверхностная концентрация примеси

$$C_0 = C_{\text{max}} \exp \left[-\left(\frac{R_p}{4\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (4.12)$$

меньше исходной концентрации примеси в мишени $C_{\text{п}}$, тогда в материале мишени возможно образование сразу двух p - n -переходов, разделенных базовым слоем (рис. 4.3) толщиной

$$\delta = 2\Delta R_p \sqrt{2 \ln \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p C_{\text{п}}}}. \quad (4.13)$$

Глубина залегания p - n -переходов при условии полной активации примеси определяется инверсией типа проводимости, т.е. равенством $C(z) = C_{\Pi}$:

$$z = R_p \pm \Delta R_p \sqrt{2 \ln \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p C_{\Pi}}} \quad (4.14)$$

Уравнение (4.14) имеет два решения (при извлечении корня следует учитывать оба знака), что соответствует одновременному образованию двух p - n -переходов.

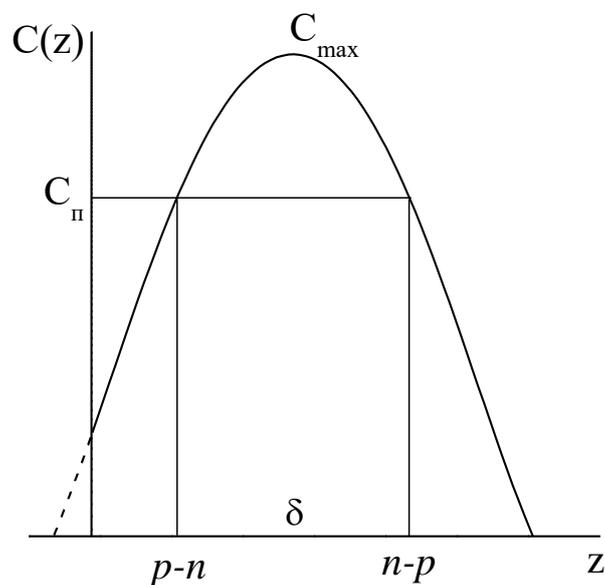


Рис. 4.3. Профиль распределения концентрации примесей ионов, внедренных в аморфную мишень

Ассиметричное распределение Гаусса

При сравнении экспериментальных и расчетных профилей распределения концентрации примеси при ионном легировании довольно часто наблюдается удовлетворительное совпадение профилей вблизи максимума распределения. Однако существует вероятность появления несимметричности реальных имплантационных распределений.

Для учета несимметричности и характера спада концентрации имплантированных ионов используют два Гауссовых распределения,

каждое из которых имеет свое собственное рассеяние ΔR_{p1} и ΔR_{p2} . Объединяются эти распределения с помощью «модальной длины пробега» R_M :

$$C(z) = \frac{2Q}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[-\frac{(z - R_M)^2}{2\Delta R_{p1}^2}\right] \quad z \geq R_M; \quad (4.15)$$

$$C(z) = \frac{2Q}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[-\frac{(z - R_M)^2}{2\Delta R_{p2}^2}\right] \quad 0 \leq z \leq R_M. \quad (4.16)$$

Величины R_M , ΔR_{p1} и ΔR_{p2} вычисляются, исходя из основных параметров R_p , ΔR_p и γ (несимметричность распределения).

$$R_p = R_M + 0,8(\Delta R_{p2} - \Delta R_{p1}),$$

$$\Delta R_p^2 = -0,64(\Delta R_{p2} - \Delta R_{p1})^2 + (\Delta R_{p1}^2 - \Delta R_{p1}\Delta R_{p2} + \Delta R_{p2}^2),$$

$$\gamma = \Delta R_p^{-3}(\Delta R_{p2} - \Delta R_{p1})(0,218 \cdot \Delta R_{p1}^2 + 0,362 \cdot \Delta R_{p1}\Delta R_{p2} + 0,218 \cdot \Delta R_{p2}^2).$$

Если $\gamma < 0$, то ΔR_{p1} и ΔR_{p2} следует поменять местами.

Приближенные значения ΔR_{p1} и ΔR_{p2} можно определить по данным, приведенным в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Стандартные отклонения для асимметричного распределения Гаусса

Параметр	Несимметричность распределения γ										
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\Delta R_{p1}/R_p$	1	1,06 2	1,12 3	1,18 2	1,24 1	1,30 1	1,36 0	1,42 2	1,48 6	1,55 4	1,63 3
$\Delta R_{p2}/R_p$	1	0,93 6	0,87 1	0,80 2	0,72 9	0,65 3	0,57 0	0,47 8	0,37 4	0,24 8	0,08 1

Распределение Пирсона IV

Более точное описание несимметричных распределений дает модель Пирсона с четырьмя параметрами.

В общем виде распределение Пирсона определяется дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial f(z)}{\partial z} = \frac{(z' - a_0)f(z')}{b_0 + b_1 z' + b_2 z'^2}, \quad (4.17)$$

где $f(z)$ – нормированная функция распределения, которая удовлетворяет соотношению $\int_{-\infty}^{\infty} f(z) dz = 1$; $z' = z - R_p$.

Четыре константы a_0, b_0, b_1, b_2 могут быть выражены четырьмя центральными моментами функции распределения. Первый момент μ_1 характеризует среднюю проекцию пробега ионов:

$$\mu_1 = R_p \int_{-\infty}^{\infty} z f(z) dz.$$

Три других высших момента задаются соотношением:

$$\mu_i = \int_{-\infty}^{\infty} (z - R_p)^i f(z) dz, \quad i = 2, 3, 4.$$

Если:

- $i = 2$ $\mu_2 = \Delta R_p^2$ – рассеяние;
- $i = 3$ $\mu_3 = \gamma \cdot \Delta R_p^3$, где γ – нормированная несимметричность, характеризующая изгиб профиля распределения;
- $i = 4$ $\mu_4 = \beta \cdot \Delta R_p^4$, β – нормированное затухание, характеризующее степень плавности профиля распределения вблизи его вершины.

Таким образом, для четырех констант получаются следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= -\frac{\Delta R_p \cdot \gamma(\beta + 3)}{A}, \\ b_0 &= -\frac{\Delta R_p (4\beta - 3\gamma^2)}{A}, \\ b_1 &= a_0, \quad b_2 = -\frac{2\beta - 3\gamma^2 - \Delta R_p}{A}, \\ A &= 10\beta - 12\gamma^2 - 18. \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

Соотношение между моментами третьего и четвертого порядков должно выбираться так, чтобы выполнялось неравенство:

$$\beta > \beta_{\min} = \frac{48 + 39\gamma^2 + 6(\gamma^2 + 4)^{3/2}}{32 - \gamma^2}, \quad (4.19)$$

которое и определяет распределение Пирсона IV.

Аналитическое решение уравнения (4.17) имеет вид:

$$C(z) = k[b_2(z - R_p)^2 + b_1(z - R_p) + b_0]^{1/2b_2} \cdot \exp\left[-\frac{\frac{b_1}{b_2} + 2a}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \times \arctg \frac{2b_2(z - R_p) + b_1}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}}\right], \quad (4.20)$$

где k – константа нормализации распределения.

На рис. 4.4 показано сравнение профилей, полученных с помощью двух распределений Гаусса и Пирсона.

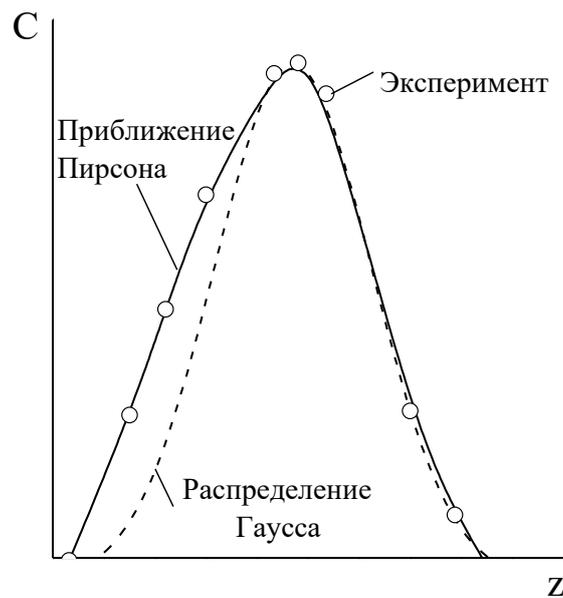


Рис. 4.4. Сравнение профилей распределения примеси

Максимум распределения находится в точке $z = R_p$, если $\gamma = 0$. Различные распределения Пирсона классифицируются поведением корней уравнения $b_0 + b_1x + b_2x^2 = 0$. Для случая $b_1 = b_2 = 0$, соответствующего $\gamma = 0$, $\beta = 3$, решением уравнения является функция распределения Гаусса, что представляет предельный вариант для всех распределений Пирсона.

Диффузионная модель Бирсака

Описание процесса замедления имплантируемых ионов диффузионной моделью было предложено Бирсаком. При столкновении с атомом решетки ионы изменяют направление своего движения, поэтому в среднем они будут все больше и больше отклоняться от первоначального направления движения.

Согласно теории Бирсака направление движения иона можно описать полярным ψ и азимутальным δ углами, отмечая их на единичной сфере. Поскольку направление движения, а следовательно, и углы ψ и δ после каждого столкновения изменяются случайным образом, то на единичной сфере стохастическое движение будет описываться как диффузия, подобная броуновскому движению. Функция распределения W полярного угла ψ первоначально будет δ -функцией при $\psi = 0$ ($\eta = \cos\psi = 1$), а затем по мере замедления иона распределение будет уширяться до тех пор, пока ион окончательно «не забудет» первоначальное направление, и все направления движения станут равновероятными. Данные рассуждения приводят к диффузионному уравнению:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dW}{d\eta} \right]. \quad (4.21)$$

Для вычисления проекции длины пробега нет необходимости находить явный вид W , достаточно вычислить среднее значение направляющего косинуса непосредственно из уравнения (4.21), которое равно

$$\bar{\eta} = e^{-2\tau}, \quad (4.22)$$

где τ – параметр, эквивалентный произведению Dt при диффузии, можно найти из соотношения:

$$\tau = -\frac{M_2}{4M_1} \int_{E_0}^E \frac{S_n}{S_n + S_e} \frac{dE}{E}.$$

Проекцию пробега R_p можно получить по формуле:

$$R_p = \int_0^{E_0} e^{-2\tau} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}, \quad (4.23)$$

причем для $S_e(E)$ используется его значение из теории ЛШШ (выражение (4.6)),

а для $S_n(E)$ – аналитическое приближение:

$$S_n(E) = 181 \frac{Z_1 Z_2 b}{1 + \frac{M_2}{M_1}} N \frac{0,5 \ln(1+f)}{f + 0,107 f^{3/8}}, \quad (4.24)$$

где $f = 69,4 \frac{b M_2}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)}$, $b = 0,568(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})$.

4.4. Эффект каналирования

Рассмотренные выше теории пробегов в твердых телах исходят из предположения, что мишень является аморфной, т.е. не учитывают упорядоченного расположения атомов в кристалле. При внедрении ионов не в аморфную, а в монокристаллическую мишень (какими и являются полупроводниковые материалы) часть ионов может оказаться направленной вдоль одной из главных кристаллографических осей или плоскостей. В этом случае ион попадает как бы в канал, образованный параллельными рядами атомов (рис. 4.5) и может проникнуть в кристалл на большую глубину, не сталкиваясь с атомами мишени (ядрених столкновений практически не происходит). Ион в канале теряет энергию лишь за счет взаимодействия с электронами.

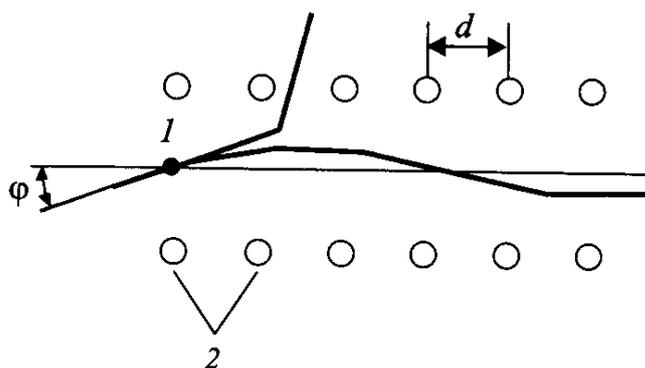


Рис. 4.5. Траектория движения иона (1) в канале, образованном атомами мишени (2)

Если направление движения иона образует малый угол ϕ с осью канала, то ион может вылететь из канала и двигаться в кристалле, как в аморфной мишени. С увеличением угла ϕ регулярная структура кристалла не будет влиять на распределение пробегов ионов. Для каждой пары материал мишени – внедряемый ион существует критический угол каналирования, с превышением которого эффект каналирования исчезает.

Значение критического угла каналирования можно оценить с помощью следующего выражения:

$$\varphi = \left(\frac{0,885a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{E \cdot d}}}{d} \right)^{1/2}, \quad (4.25)$$

где φ – критический угол, радиан; E – энергия иона, эрг; d – расстояние между атомами вдоль канала, см; e – заряд электрона ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ (система СГС)).

В табл. 4.2 приведены значения критических углов, рассчитанные по формуле (4.25).

Таблица 4.2

**Критические углы каналирования
атомов бора, галлия, фосфора, мышьяка и сурьмы в кремнии**

Примесь	Критический угол каналирования (град) при энергии ионов (кэВ)					
	20	40	80	100	150	300
B	3,51	2,95	2,48	2,35	2,12	1,78
Ga	4,79	4,03	3,38	3,20	2,89	2,43
P	4,28	3,60	3,03	2,86	2,59	2,17
As	4,83	4,06	3,42	3,23	2,92	2,45
Sb	5,13	4,31	3,63	3,43	3,10	2,61

Если падающий поток ионов направлен к мишени под углом большим, чем критический угол каналирования, то распределение концентрации примесей в кристаллической мишени практически не отличается от случая для аморфной мишени (рис. 4.3). В случае, когда все ионы идеально каналированы, распределение концентрации ионов будет иметь два максимума (рис. 4.6). Первый максимум является основным распределением и характеризует ионы, падающие на мишень под произвольным углом, и хорошо сфокусированные ионы, но претерпевшие столкновения с атомами рядов решетки на поверхности мишени. Максимум каналирования формируется ионами, траектории которых расположены внутри критического угла влета в мишень. Каналированные ионы теряют энергию только за счет столкновений с электронами, следовательно, чем выше тормозная способность электронов для данного типа ионов, тем более выражен их максимум распределения. Кроме того, в результате столкновений часть ионов может выйти из канала – такие ионы принято называть деканалированными.

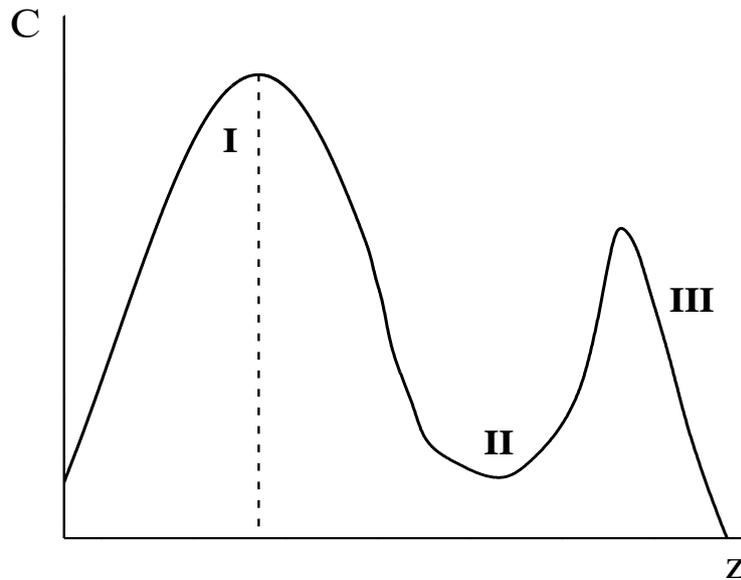


Рис. 4.6. Профили распределения концентрации ионов с учетом каналирования: I – основное распределение; II – деканализованные ионы; III – каналированные ионы

Если эффект каналирования заметно выражен, то для аппроксимации такого профиля недостаточно использовать асимметричное распределение Гаусса или свойства асимметрии функции Пирсона IV. В этом случае используются специальные профили с явно выраженным «хвостом» распределения:

– распределение Гаусса с обобщенным экспоненциальным «хвостом»:

$$C(x) = \begin{cases} D \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{n_0}{\Delta R_p} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) & \text{при } x \leq R_p + \Delta R_p, \\ D n_0 k \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{l_{\text{exp}}}\right)^\alpha\right] \right] & \text{при } x > R_p + \Delta R_p \end{cases}$$

где D – доза легирования; R_p и ΔR_p – параметры функции распределения Гаусса; n_0 – обратное значение нормы функции распределения; k – обеспечивает непрерывность функции в точке $x = R_p + \Delta R_p$; l_{exp} и α – параметры «хвоста распределения»;

– распределение Пирсона-IV с линейным экспоненциальным «ХВОСТОМ»:

$$C(x) = \begin{cases} C_p(x), & 0 \leq x \leq x_{\max}, \\ C_T(x), & x_{\max} \leq x \leq x_a, \\ C_l(x), & x_a \leq x \leq \infty, \end{cases}$$

где $C_p(x)$ – распределение Пирсона-IV; $C_T(x)$ – функция распределения в переходной области; $C_l(x)$ – функция распределения в «хвостовой части»; x_{\max} – координата максимума функции распределения Пирсона, $C_{\max} = C_p(x_{\max})$; x_a – координата точки, в которой концентрация примеси равна половине максимального значения:

$$C_a = C_p(x_a) = \frac{1}{2} C_{\max},$$

$$C_T(x) = C_p(x_{\max}) \exp(A(x - x_{\max})^2) + B(x - x_{\max})^3),$$

$$C_l(x) = C_p(x) + \left(\frac{x - x_{\max}}{l_{\text{exp}}} \right) C_p(x_{\max}) \exp\left(-\frac{x - x_{\max}}{l_{\text{exp}}} \right),$$

A и B определяются из условий непрерывности функции:

$$C_l(x_a) = C_T(x_a) \text{ и } \frac{d}{dt} C_l(x) = \frac{d}{dt} C_T(x) = C'_a \text{ в точке } x = x_a,$$

$$A = \frac{3 \ln(C_a / C_{\max})}{(x_{\max} - x_a)^2} + \frac{C'_a}{C_a (x_{\max} - x_a)},$$

$$B = \frac{2 \ln(C_a / C_{\max})}{(x_{\max} - x_a)^3} + \frac{C'_a}{C_a (x_{\max} - x_a)}.$$

Эффект каналирования ионов сильно зависит от дозы легирования. Поскольку внедрение ионов вносит в решетку кристалла дефекты и при большой дозе может приводить к аморфизации мишени, то с ростом дозы эффект каналирования снижается. Увеличение температуры подложки при внедрении действует в этом же направлении, увеличивая рассеяние ионов на колебаниях атомов.

Полезность эффекта каналирования заключается в том, что с его помощью ионное внедрение можно было бы производить на большую глубину при низких энергиях и малой степени разупорядоченности структуры. Однако

для того чтобы основная масса ионов была каналирована, необходимо ориентировать подложку относительно направления пучка с точностью $0,1^\circ$, что в производственных условиях сделать очень сложно. Поэтому для получения воспроизводимых результатов эффект каналирования подавляют, используя высокие дозы легирования, а также увеличивая угол разориентации до $7-8^\circ$ за счет покрытия поверхности мишени аморфными пленками диэлектриков SiO_2 и Si_3N_4 .

4.5. Особенности моделирования ионной имплантации в многослойных мишенях

В планарной кремниевой технологии для предотвращения загрязнения кремния, регулирования глубины залегания ионов внедрение ионов проводится локально с использованием масок из различных материалов. Маскирующие покрытия при локальном ионном легировании должны обеспечивать уменьшение концентрации примеси на защищенной поверхности полупроводника, по крайней мере, на 1–2 порядка по сравнению с концентрацией примеси в незащищенной мишени. В качестве таких покрытий используют пленки SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , Al, Ni, Au и пленки фоторезистов. Чаще всего маской служит слой диоксида или нитрида кремния.

Минимальная толщина защитного покрытия

$$\Delta_{\min} = R_p + \alpha \Delta R_p,$$

где α – коэффициент для каждой конкретной пары примесь – защитное покрытие, зависящий от требуемого ослабления пучка падающих ионов Q_s/Q на поверхности полупроводника после прохождения им защитного покрытия. Значения коэффициента α приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Значения коэффициента α (примесь В, маска SiO_2)

Параметр	Ослабление пучка Q_s/Q						
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-1}$	0.9
α	4,264	3,718	3,09	2,325	1,279	0	-1,279

Кроме того, для предотвращения каналирования внедрение ионов часто проводят через тонкий слой аморфного диэлектрика (SiO_2 и Si_3N_4), который в этом случае служит рассеивающим слоем, т.е. поток ионов в сам полупроводник внедряется уже под некоторым углом к поверхности, так что кристалл для этих ионов представляет собой как бы аморфное образование. В этом случае необходимо учесть влияние второго слоя на распределение ионов.

Считая распределение примеси в полупроводнике (Si) и маскирующем слое (SiO_2 и Si_3N_4) Гауссовым, предполагается, что пробеги в каждом из этих слоев известны. На рис. 4.7 показано схематическое изображение распределения примеси в двухслойной структуре.

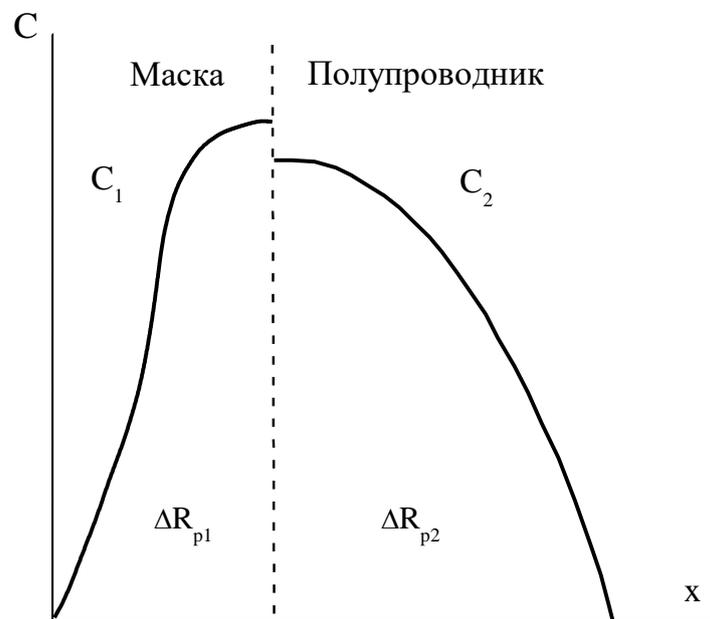


Рис. 4.7. Схематическое изображение распределения примеси в двухслойной структуре

В маскирующем слое толщиной d_1 будет находиться количество примеси Φ_1 :

$$\Phi_1 = \int_0^{d_1} C(x) dx = \frac{\Phi}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{d_1 - R_{p1}}{\sqrt{2\Delta R_{p1}}} \right]. \quad (4.26)$$

В полупроводник попадает примесь, количество которой равно $\Phi_2 = \Phi - \Phi_1$. Если толщину полупроводника d_2 выбрать так, чтобы в ней содержалось количество примеси Φ_1 , как и в маскирующем слое, то для такой ситуации

$$\Phi_2 = \int_0^{d_2} C(x)dx = \frac{\Phi}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{d_2 - R_{p2}}{\sqrt{2\Delta R_{p2}}} \right]. \quad (4.27)$$

Таким образом,

$$\operatorname{erf} \frac{d_1 - R_{p1}}{\sqrt{2\Delta R_{p1}}} = \operatorname{erf} \frac{d_2 - R_{p2}}{\sqrt{2\Delta R_{p2}}},$$

следовательно,

$$\frac{d_1 - R_{p1}}{\sqrt{2\Delta R_{p1}}} = \frac{d_2 - R_{p2}}{\sqrt{2\Delta R_{p2}}}.$$

Отсюда толщина слоя полупроводника d_2 , эквивалентного по количеству примеси диэлектрику, равна

$$d_2 = R_{p2} + (d_1 - R_{p1}) \frac{\Delta R_{p2}}{\Delta R_{p1}}. \quad (4.28)$$

В результате распределения примеси в маске $C_1(x)$ и в полупроводнике $C_2(x)$ определяются выражениями:

$$C_1(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_{p1}}} \exp\left(-\frac{(x - R_{p1})^2}{2\Delta R_{p1}^2}\right) \quad 0 \leq x \leq d_1,$$

$$C_2(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_{p2}}} \exp\left(-\frac{\left((x - d_1) + (d_1 - R_{p1}) \frac{\Delta R_{p2}}{\Delta R_{p1}}\right)^2}{2\Delta R_{p2}^2}\right) \quad x \geq d_1.$$

Следует отметить, что на границе двух фаз из-за различий в тормозной способности полупроводника и диэлектрика концентрация примеси должна изменяться скачком (рис. 4.7).

4.6. Эффект бокового рассеяния ионов

При локализации легирования с помощью масок ионы могут, испытывая боковое рассеяние за краем маски, создавать некоторый профиль внедрения под маской в направлении, параллельном поверхности мишени. Боковым отклонением имплантируемых ионов обычно пренебрегают, поскольку оно значительно меньше их пробегов. Однако для

СБИС с микронными и субмикронными размерами элементов боковое отклонение становится очень важным, поскольку двумерные эффекты вблизи края маски сильно влияют на выходные характеристики приборов. Как и разброс пробегов, боковое отклонение является результатом рассеяния ионов, и поэтому оба эти эффекта одинаковы по порядку величины. Существенной становится и геометрия края маски, которая вносит свой вклад в распределение примеси.

Самый простой метод описания двумерного распределения примеси заключается в использовании Гауссовой формы профиля распределения. Рассмотрим имплантацию примеси через окно в маске шириной $2a$. Геометрия окна и система координат для моделирования показаны на рис. 4.8. Считаем, что маска имеет вертикальный край и абсолютно непрозрачна для падающих ионов. В силу симметрии будем строить модель только для половины окна в сторону положительной координаты x . Координата y направлена перпендикулярно плоскости рисунка и определяет длину большей стороны окна. Таким образом, будем рассматривать двумерное распределение примеси в координатах x - z .



Рис. 4.8. Геометрия окна и система координат для моделирования

Распределение примеси в случае Гауссовой формы профиля распределения концентрации ионов описывается выражением:

$$C(z, x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right] \left[\operatorname{erf} \frac{x+a}{\sqrt{2}\Delta R_\perp} - \operatorname{erf} \frac{x-a}{\sqrt{2}\Delta R_\perp} \right], \quad (4.29)$$

где Q – доза имплантации; ΔR_\perp – дисперсия пробега вследствие рассеяния ионов по оси; a – полуширина окна в маске.

На рис. 4.9 показаны профили распределения имплантированной примеси в направлении поверхности образца (а) и в направлении падения ионного пучка (б). За счет бокового легирования примесь проникает на значительное расстояние под края маски и влияет на длину канала в МОП-транзисторе с коротким затвором.

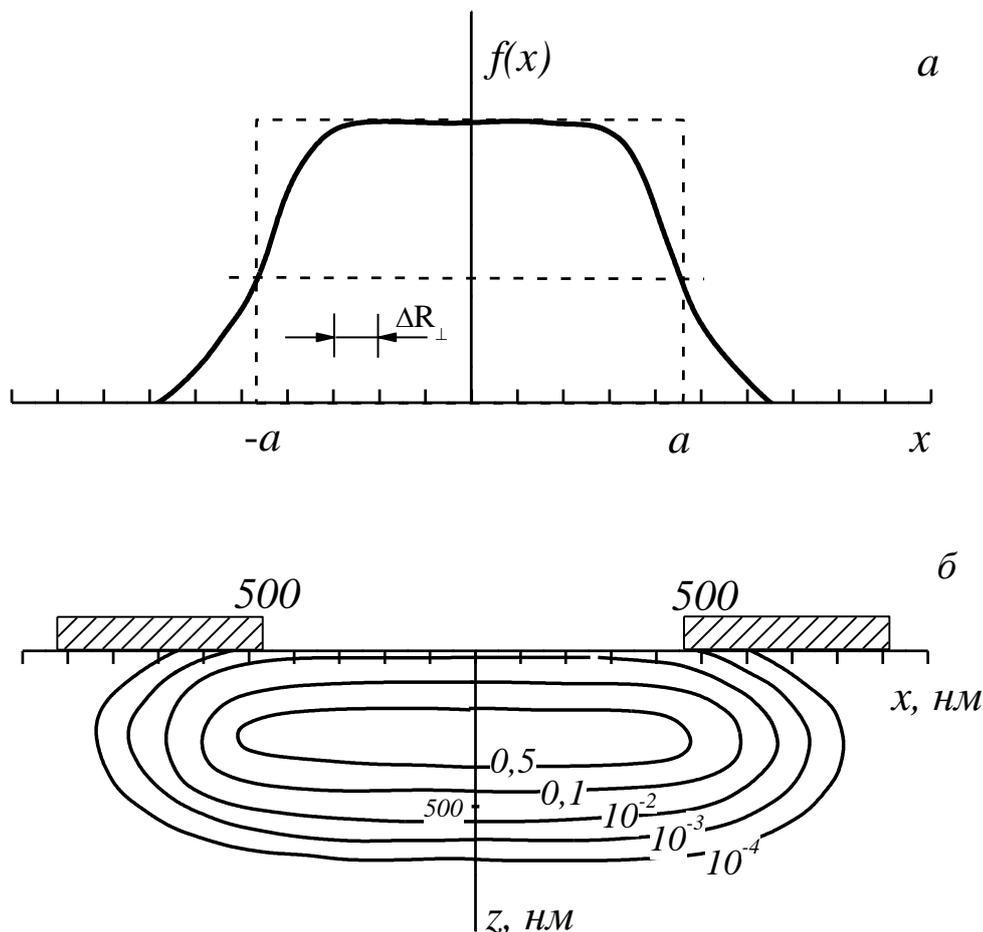


Рис. 4.9. Схема образования боковых профилей распределения имплантированной примеси: a – распределение концентрации ионов вдоль направления для маски с прямоугольным отверстием, имеющим размер $a \gg \Delta R_{\perp}$ и неопределенный размер y ; b – линии равной концентрации ионов ^{+}B с энергией 70 кэВ, имплантированных в кремний через апертурную диафрагму размером 1 мкм

Для произвольной формы маскирующего слоя расчет двумерного распределения примеси проводят по формуле:

$$C(z, x) = \frac{Q}{2\pi \cdot \Delta R_p \cdot \Delta R_{\perp}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\exp \left(-\frac{(z - \xi)^2}{2 \cdot \Delta R_p^2} - \frac{(z - d(\xi) - R_p)^2}{2 \cdot \Delta R_{\perp}^2} \right) \right] d\xi, \quad (4.30)$$

где d – толщина маскирующего слоя.

В этом случае метод описания двумерного распределения примеси заключается в разбиении структуры на множество тонких вертикальных зон, каждая из которых достаточно узкая, чтобы можно было считать поверхность каждой такой зоны между левой и правой ее границами плоской. Такая плоская зона называется сегментом. Далее определяется профиль концентрации примеси, полученный в результате имплантации в каждом сегменте, и путем суперпозиции находится общий профиль распределения.

4.7. Ионное распыление мишени в процессе имплантации

Ионное внедрение сопровождается рядом вторичных явлений, которыми часто пренебрегают при расчете примесных профилей. Одним из таких явлений может быть распыление атомов самого полупроводника или внедряемых ионов. Попадающий на поверхность мишени ион с невысокой энергией в поверхностном слое полупроводника вызывает каскад атомных столкновений. Некоторые из атомов этого каскада вблизи поверхности могут покинуть мишень. Этот эффект весьма ощутим в случае использования больших доз, особенно для тяжелых ионов. Изменение профиля распределения примеси может быть при этом очень заметным, вплоть до насыщения, когда число внедряемых ионов становится равным числу распыленных атомов. Энергия распыленного атома должна превышать поверхностную энергию связи U_0 , равную для кремния 7,81 эВ.

Параметром, характеризующим этот процесс, является коэффициент распыления S – число атомов, выбиваемых одним падающим ионом. Он зависит от энергии, массы иона и угла соударения с поверхностью.

Для энергий менее 1кэВ коэффициент распыления определяется следующим выражением:

$$S = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_1M_2E}{(M_1 + M_2)^2 U_0},$$

где E – энергия внедряемого иона; α – величина, зависящая от отношения масс атома и иона M_2/M_1 .

При низких энергиях справедливо также приближенное равенство:

$$S = \frac{E^{2/3}}{\cos \varphi}.$$

При малых энергиях ионов существует порог возникновения распыления. При энергиях выше порога коэффициент распыления возрастает до максимального значения, но при высоких энергиях падает, так как в этом случае энергия иона выделяется на значительной глубине, и атом, получивший эту энергию, не может выйти из мишени, но может двигаться в направлении, противоположном внедряемым ионам, внося радиационные повреждения в решетку мишени.

Для энергий в диапазоне нескольких кэВ и больших масс ионов коэффициент распыления равен

$$S = 0,042\alpha \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2 a}{U_0} \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n(E).$$

Кривые энергетической зависимости коэффициента распыления (рис. 4.10) имеют типичный ход с пологим максимумом, сдвигающимся в область более высоких энергий с увеличением массы падающего иона (рис. 4.11).

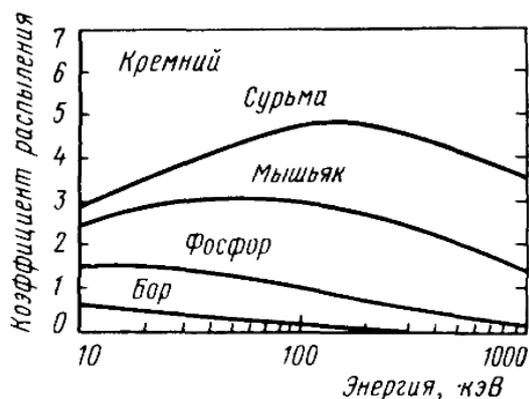


Рис. 4.10. Энергетические зависимости коэффициента распыления кремния ионами мышьяка, сурьмы, бора и фосфора

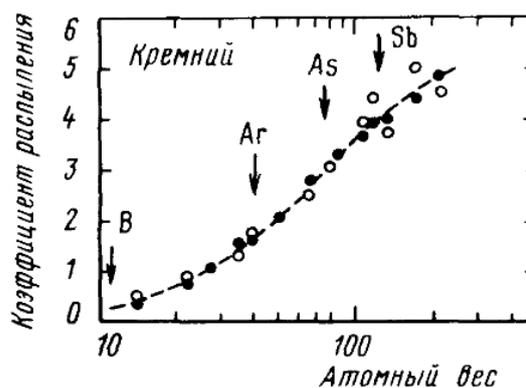


Рис. 4.11. Коэффициенты распыления кремния ионами разных масс с энергией 45 кэВ: • – теория, ○ – эксперимент

Учет поверхностного распыления приводит к следующей зависимости профиля внедренных ионов, если считать, что скорости распыления для

ионов и атомов мишени одинаковы, атомов отдачи нет, а изменение объема, вызванное радиационными повреждениями, пренебрежимо мало:

$$C(x) = \frac{N}{2S} \left[\operatorname{erf} \frac{x - R_p + Q \frac{S}{N}}{\sqrt{2\Delta R_p}} - \operatorname{erf} \frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right], \quad (4.31)$$

где N – среднее число атомов в единице объема мишени (в кремнии $N = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$); Q – доза облучения.

Профиль, отвечающий насыщению ($Q \rightarrow \infty$), определяется как

$$C(x) = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}, \quad (4.32)$$

причем это означает, что, в отличие от обычного распределения, максимум концентрации ионов лежит не в глубине, а на поверхности полупроводника и равен

$$C_{\max}(x) = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \left(-\frac{R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right) \text{ при } R_p > 3\Delta R_p. \quad (4.33)$$

Величина C_{\max} не зависит от дозы имплантации, мало зависит от пробегов ионов (значение erfc -функции изменяется от 1 до 2), а определяется, в основном, отношением атомной плотности материала к коэффициенту распыления. Максимальная концентрация мышьяка при имплантации в кремний составляет примерно $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. В полупроводниках с большим коэффициентом распыления, например, в арсениде галлия этот эффект может быть весьма значительным.

Расчетные задания

Задание 1. Моделирование процесса ионной имплантации.

Материал	Элемент	Атомный номер	Атомная масса, г/моль	Число атомов в ед. объема, см ⁻³	Энергия, кэВ	Доза, см ⁻²	C _B , см ⁻³
Мишень	Si	14	28	5,04·10 ²²			
Примесь	B	5	10,8	-	40	10 ¹⁴	10 ¹⁶

- 1) Получить промежуточные константы: коэффициенты ядерной и электронной замедляющих способностей, полный пробег иона и его дисперсию, проективный пробег иона и его дисперсию;
- 2) получить профиль распределения примеси;
- 3) рассчитать глубину залегания *p-n*-перехода.

Задание 2. Моделирование процесса ионной имплантации.

Элемент		E, кэВ					Доза, см ⁻²	Концентрация примеси в исходном кремнии, см ⁻³
		20	60	100	140	180		
P	R _p , нм	26	73,2	123,3	175,2	227,7	10 ¹⁴	10 ¹⁵
	ΔR _p , нм	9,4	23,1	35,4	46,6	56,6		

- 1) Получить профили распределения примеси при разных значениях энергии иона;
- 2) рассчитать глубины залегания *p-n*-перехода для каждого случая;
- 3) сделать вывод о влиянии энергии ионов на профиле распределения примеси.

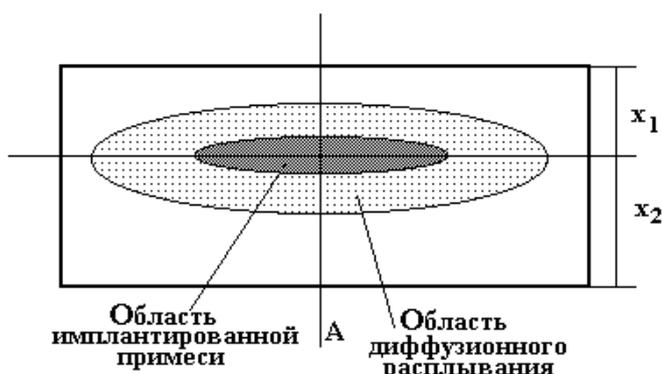
Задание 3. Моделирование процесса ионной имплантации.

Примесь	E = 100 кэВ		Доза, см ⁻²	Концентрация примеси в исходном кремнии, см ⁻³
	R _p , нм	ΔR _p , нм		
B	397,7	93,9	10 ¹⁴	10 ¹⁶
P	123,3	35,4	1,5·10 ¹⁴	10 ¹⁵
As	58,4	12,5	10 ¹⁴	10 ¹⁶
Sb	45,7	7,4	4·10 ¹⁴	10 ¹⁷

- 1) Получить профили распределения примесей в кремнии.
- 2) рассчитать глубины залегания *p-n*-перехода для каждого случая.
- 3) сделать вывод о распределении примесей в кремнии при энергии ионов 100 кэВ.

Задание 4. Рассчитать распределение концентрации примеси в сечении

А. Первоначально примесь (фосфор) вводилась ионной имплантацией. Затем при нагреве происходила диффузия в обе стороны пластины. При



расчете считать, что концентрация в области имплантации постоянна и равна средней по этой области.

Условия ионной имплантации

Е, кэВ	R _p , нм	ΔR _p , нм	Доза, см ⁻²	Концентрация примеси в исходном кремнии, см ⁻³
60	73,2	23,1	10 ¹⁴	10 ¹⁵

Условия диффузии из ограниченного источника

Примесь	D ₀ , см ² /с	Е, эВ	Т, К	t, с	Глубина n-p-перехода, мкм	C _s , см ⁻³
P	3,85	3,66	1273	600	1	8·10 ²⁰

Контрольные вопросы

1. Достоинства ионной имплантации над диффузионным легированием.
2. Перечислить механизмы энергетических потерь ускоренного иона в твердом теле.
3. Пояснить графически ионное торможение в твердом теле (теория Линхарда – Шарфа – Шиотта).
4. Перечислить основные положения теории Линхарда – Шарфа – Шиотта.
5. Записать распределение примеси в полупроводнике при асимметричном распределении Гаусса.
6. Изобразить графически распределение примеси при каналировании.
7. Записать распределение примеси в полупроводнике при распределении Пирсона IV.
8. Записать распределение примеси в полупроводнике с учетом поверхностного распыления мишени.
9. Как рассчитать максимальную концентрацию примеси в имплантированном слое и глубину ее залегания?

Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика – один из наиболее математизированных разделов физической химии, и освоение ее основ, а также успешное применение полученных знаний на практике требует умения математической формализации конкретных кинетических задач и проведения зачастую сложных расчетов. При этом значительную часть таких расчетов весьма затруднительно, а подчас и невозможно реализовать без применения компьютера.

Следует отметить, что для описания химической системы крайне необходимо знать тот путь, который она проходит в процессе превращения исходных реагентов в продукты реакции. Такое знание даст нам возможности осознанного управления химическим превращением. Иначе говоря, необходимо знание механизма химического превращения. Важна и временная эволюция перехода реакционной системы из начального состояния (исходные вещества) в конечное состояние (продукты реакции), т. е. информация о том, насколько быстро осуществляется химическая реакция. Ответы на эти вопросы дает самостоятельная область химического знания, изучающая механизмы реакций и закономерности их протекания во времени – химическая кинетика.

Основополагающим понятием химической кинетики является понятие *скорости реакции*. Скорость реакции определяется как изменение количества реагирующего вещества в единицу времени, отнесенное к единице реакционного пространства.

$$r = \pm \frac{dn}{Vdt} \text{ (гомогенная реакция),} \quad (5.1)$$

$$r = \pm \frac{dn}{Sdt} \text{ (гетерогенная реакция).} \quad (5.2)$$

Знак производной здесь формально отражает то обстоятельство, расходуется или же накапливается данное вещество в ходе реакции.

Принято считать, что скорость реакции – величина положительная, поэтому стехиометрические коэффициенты исходных веществ берутся с отрицательным знаком.

Математической основой для количественного описания реакции является основной постулат химической кинетики – **закон действующих масс**:

$$r = k \prod_i c_i^{n_i} . \quad (5.3)$$

Здесь k – **константа скорости реакции**. Это важнейший кинетический параметр, формально выражающий величину скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Константа скорости не зависит от концентраций веществ и времени, но для подавляющего числа реакций зависит от температуры. Показатель степени при концентрации n_i называется **порядком реакции по i -му веществу**. Для толкования этого понятия нам необходимо дать определение **простой** и **сложной** реакции.

В формальной кинетике считается, что если превращение исходных реагентов в продукты не сопровождается образованием каких-либо промежуточных веществ или частиц, т. е. протекает в одну стадию, то такая реакция является простой или **элементарной**. Например, если известно, что реакция



является простой, то уравнение закона действующих масс для нее будет иметь вид:

$$r = k C_A(t)^1 C_B(t)^2 \quad (5.5)$$

Порядки реакции по каждому веществу в точности равны их стехиометрическим коэффициентам. В этом случае говорят, что реакция (5.4) имеет первый порядок по веществу A и второй порядок по веществу B . Сумма порядков реакции по каждому веществу дает **общий порядок реакции**. Отсюда очевидно, что приведенный пример относится к реакции третьего порядка.

Если же процесс химического превращения осуществляется более чем в одну элементарную стадию, то такая реакция является **сложной**. Для сложной реакции, как правило, имеет место несоответствие между стехиометрическим и кинетическим уравнениями. В уравнении закона действующих масс для сложной реакции показатели степени при концентрациях – некоторые числа, определяемые экспериментально и в большинстве случаев не соответствующие стехиометрическим коэффициентам.

Различают *прямую* и *обратную* задачи химической кинетики. Отправной точкой для решения прямой задачи химической кинетики служит кинетическая схема протекания реакции, отражающая предполагаемый *механизм* химического превращения. Под механизмом в формальной кинетике понимают определенную совокупность элементарных стадий (элементарных реакций), через которую осуществляется превращение исходных веществ в конечные продукты реакции. Далее на основе постулированной схемы составляется *математическая модель* реакции. Из определения скорости элементарной реакции как производной концентрации реагирующего вещества во времени следует, что для N участников многостадийной реакции ее математическая модель есть система из N дифференциальных уравнений, описывающих скорость расходования или накопления каждого участника реакции. В результате решения системы получают зависимости концентраций веществ от времени, так называемые *кинетические кривые*. Аналитическое решение дает набор уравнений кинетических кривых в интегральной форме, численное – набор концентраций веществ в определенные моменты времени.

В *обратной* задаче химической кинетики по экспериментальным данным рассчитывают кинетические параметры реакций (порядки реакций по реагентам, константы скорости реакции). Обратная задача преследует цель воссоздать кинетическую схему превращения, т. е. установить механизм реакции.

5.2. Кинетика простых реакций

Рассмотрим прямую кинетическую задачу для случаев протекания простых реакций в закрытой изотермической системе (объем и температура постоянны). В предположении, что имеет место соответствие кинетического и стехиометрического уравнений, схема простой реакции с единственным реагентом, идущей в одну стадию, может быть записана в виде:



где n – порядок реакции, в данном случае совпадающий по величине со стехиометрическим коэффициентом. В зависимости от величины n можно выделить случаи *моно-*, *би-* и *тримолекулярных* реакций с участием

одного реагирующего вещества. Математическую модель таких реакций можно представить дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -kC_A(t)^n \quad (5.7)$$

с начальным условием, отвечающим концентрации реагента A в момент начала реакции ($t = 0$):

$$C_A(0) = C_{A_0}. \quad (5.8)$$

Концентрацию C_A называют *начальной концентрацией*, а значения $C_A(t)$ в каждый момент времени – *текущими концентрациями*. Аналитическое решение прямой кинетической задачи состоит в установлении функциональной связи текущей концентрации со временем.

Крайне редкими являются реакции третьего порядка. Удобным зрительным образом химического взаимодействия является представление о столкновении реагирующих частиц в реакционной системе. Если представить себе такое столкновение как элементарный акт, приводящий к появлению продуктов реакции, то очевидно, что вероятность встречи двух частиц в некоторой точке пространства гораздо более высокая, чем вероятность столкновений для трех частиц. По этой причине реакций второго порядка гораздо больше, чем реакций третьего порядка. О возможности осуществления реакций более высоких порядков говорить вообще не приходится.

С другой стороны, знание порядка отдельной реакции еще ничего не говорит о механизме, по которому она протекает. Например, если экспериментально определен первый кинетический порядок реакции, это отнюдь не означает, что исследуемая реакция является простой. Экспериментально определяемый порядок может быть псевдопорядком или указывать на то, что исследуемая реакция является сложной, а поведение системы определяется некоторой лимитирующей стадией, которая имеет такой же порядок, который определен опытным путем. Однозначно можно утверждать, что наличие дробного или отрицательного порядка реакции свидетельствует о сложном механизме ее протекания. Некоторые реакции имеют нулевой порядок. Такая величина порядка характерна либо для сложных реакций, либо для простых реакций, идущих по особому механизму, обеспечивающему такие энергетические условия взаимодействия реагирующих частиц, при которых скорость реакции не зависит от концентрации.

Расчетные задания

Моделирование протекания химической реакции.

- 1) Составить уравнения скоростей отдельных стадий химической реакции;
- 2) составить уравнения скоростей реакций по компонентам;
- 3) систему дифференциальных уравнений, полученных в пункте 2, решают любым известным способом, т.е. найти зависимость концентраций исходных веществ и продуктов реакции от времени;
- 4) построить график вида $C = f(t)$. Время пребывания в реакторе 8–10 минут.

Варианты

№ п/п	Схема превращений	Начальные условия	Номер стадии	Константа скорости k_i
1	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_3} D$ $A \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_4} D$	$C_A^0 = 1$ $C_B^0 = C_C^0 = C_D^0 = 0$	1	0,05
			2	0,2
			3	0,4
			4	0,6
2	$A + B \xrightarrow{k_1} C + A \xrightarrow{k_4} E$ $A + B \xrightarrow{k_2} D + A \xrightarrow{k_3} E$	$C_A^0 = C_B^0 = 1$ $C_C^0 = C_D^0 = C_E^0 = 0$	1	0,05
			2	0,02
			3	0,3
			4	0,4
3	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_4} D$ $C \xrightarrow{k_3} B$	$C_A^0 = 1$ $C_B^0 = C_C^0 = C_D^0 = 0$	1	0,05
			2	0,1
			3	0,5
			4	0,6
4	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_3} D$ $A \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_4} D$ $B \xrightarrow{k_5} C$	$C_A^0 = 1$ $C_B^0 = C_C^0 = C_D^0 = 0$	1	0,15
			2	0,4
			3	0,1
			4	0,5
			5	0,3
5	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_4} D$ $A \xrightarrow{k_3} C \xrightarrow{k_5} D$	$C_A^0 = 1$ $C_B^0 = C_C^0 = C_D^0 = 0$	1	0,3
			2	0,4
			3	0,7
			4	2,5
			5	4,0
6	$A + 2B \xrightarrow{k_1} C$ $2A + C \xrightarrow{k_2} D$	$C_A^0 = 2 \quad C_B^0 = 1,6$ $C_C^0 = C_D^0 = 0$	1	0,3
			2	0,9
7	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$ $B + C \xrightarrow{k_3} D + E$	$C_A^0 = C_B^0 = 1$ $C_C^0 = C_D^0 = C_E^0 = 0$	1	1,0
			2	0,25
			3	0,5

8	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C \xrightarrow{k_3} D$	$C_A^0 = C_B^0 = 1$ $C_C^0 = C_D^0 = 0$	1 2 3	0,1 0,03 0,3
9	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$ $C \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} D$	$C_A^0 = 1$ $C_B^0 = C_C^0 = C_D^0 = 0$	1 2 3 4 5	0,02 0,05 0,2 0,3 0,5
10	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ $B + C \xrightarrow{k_3} D$ $B + C \xrightarrow{k_4} E$	$C_A^0 = C_C^0 = 1$ $C_B^0 = C_D^0 = C_E^0 = 0$	1 2 3 4	0,07 0,15 0,4 0,55

Контрольные вопросы

1. Дайте определение скорости реакции.
2. Что гласит закон действующих масс?
3. Расскажите об основных параметрах, входящих в кинетическое уравнение химической реакции.
4. Что называется механизмом химического превращения?
5. Чем отличается прямая и обратная задачи химической кинетики?
6. Что называется порядком химической реакции?
7. Как вычисляется общий порядок реакции?

ТЕРМИНЫ

Гетерогенная реакция – реакция, в которой реагенты находятся в различных агрегатных состояниях;

гомогенная реакция – реакция, в которой реагенты находятся в одном агрегатном состоянии;

детерминированная модель – модель, описывающая процесс, в котором значение выходной величины однозначно определяется значением входной величины;

динамическая модель включает описание связей между основными переменными процесса во времени при переходе от одного режима к другому;

диффузия – перенос атомов вещества, обусловленный их хаотическим тепловым движением, в направлении уменьшения градиента концентрации;

«жесткое» моделирование – моделирование процесса, в котором характер изменения искомой величины задан конкретной функцией;

имитационное моделирование – метод математического моделирования, при котором используют прямую подстановку чисел, имитирующих внешние воздействия, параметры и переменные процессов, в математические модели процессов;

ингибитор – вещество, замедляющее скорость реакции;

ионное легирование или ионная имплантация – это процесс внедрения в мишень ионизированных атомов с энергией, достаточной для проникновения в ее приповерхностные области;

катализ – явление изменения скорости реакции в присутствии катализатора;

кинетика – наука о скоростях реакций;

математическое моделирование – метод научного исследования, который основан на познании изучаемых процессов с помощью математической модели;

механизм реакции – совокупность стадий, из которых складывается реакция, носит название механизма реакции;

модель – объект произвольной природы, отражающий свойства, характеристики и связи моделируемого объекта (объекта-оригинала);

молекулярность элементарной реакции – число частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте взаимодействия;

«мягкое» моделирование – моделирование процесса, если в модели задается не конкретная функциональная зависимость, а ее свойства;

объект моделирования (объект-оригинал) – некоторая часть окружающего нас мира, реальной действительности (предмет, процесс, явление), которая может быть рассмотрена как единое целое;

порядок реакции – показатель степени при концентрации вещества в кинетическом уравнении реакции;

ситуационное моделирование – метод, при котором модель объекта по ходу моделирования может изменяться в тех или иных ситуациях;

скорость реакции – число элементарных актов взаимодействия, протекающих в единицу времени в единицу объема (гомогенные) или на единице поверхности (гетерогенные);

статическая модель включает описание связей между основными переменными процесса в установившихся режимах (в равновесном состоянии без изменения во времени);

стохастическая модель описывает процесс, в котором изменение выходных величин происходит беспорядочно и часто дискретно, при этом значение выходной величины не находится в однозначном соответствии с входной величиной;

тепловой эффект реакции – количество энергии, выделяемое или поглощаемое системой в ходе реакции (при специальных условиях постоянства температуры, давления, стехиометрии реагентов);

физическое моделирование – метод исследований на моделях, которые имеют одинаковую с оригиналом физическую природу и воспроизводят весь комплекс свойств изучаемых явлений;

химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций;

энергия активации – дополнительное количество энергии, которое нужно добавить к средней энергии исходных частиц, чтобы соударение стало активным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барыбин, А. А. Физико-технологические основы электроники / А. А. Барыбин, В. Г. Сидоров.– СПб.: Лань, 2001. – 272 с.
2. Черняев, В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров: учебник для вузов/В.Н. Черняев.– М.: Радио и связь, 1987. – 464 с.
3. Курносов, А. И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. И. Курносов, В. В. Юдин.– М.: Высш. шк., 1986. – 386 с.
4. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем [Электронный ресурс] : в 2 ч. Ч. 1 / М. А. Королёв [и др.] ; под общей ред. чл.-корр. РАН проф. Ю. А. Чаплыгина. – 2-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 397 с.
5. Технология СБИС. В 2-х кн. / под ред. С. Зи.– М.: Мир, 1986.
6. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов/ под ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхема; пер. с англ. – М.: Радио и связь, 1988. – 496 с.
7. Риссел, Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге; пер. с нем. В.В. Климова, В.Н. Пальянова; под ред. М.И. Гусевой. – М.: Наука, 1983. – 360 с.
8. Физические величины: справочник/ А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др].; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.; Энергоатомиздат, 1991. – 1231 с.
9. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств: справочник/ З.Ю.Готра.- М.: Радио и связь, 1991.- 528 с.
10. Коробов, В. И. Химическая кинетика: введение в Mathcad/Maple/MCS / В. И. Коробов, В. Ф. Очков.– М.: Горячая Линия – Телеком, 2009. – 384 с.
11. Бочков, М. В. Химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе / М. В. Бочков, Л. А. Ловачев, Б. Н. Четверушкин// Математическое моделирование. 1992, Т. 4. – № 9, С. 3–36.
12. Королёв, А. Л. Компьютерное моделирование / А. Л. Королёв.– М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2010. – 230 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Параметры выражения $D = D_0 e^{-\frac{E_A}{kT}}$ атомов примеси в полупроводниках

Полупроводник	Диффундирующая примесь	D_0 , см ² /с	E , эВ	Диапазон температур, К
Si	B	$6 \cdot 10^{-7}$	1,69	1000–1400
	Ga	90	3,90	1300–1600
	In	18	3,88	1300–1600
	Al	4,8	3,35	1400–1700
	P	20	3,77	1300–1600
	As	34	3,90	1300–1600
	Sb	9,2	3,94	1300–1600
Ge	B	0,084	4,60	1000–1200
	Ga	20	3,31	1000–1200
	In	0,048	2,39	1000–1200
	Al	0,05	2,71	1000–1200
	P	1,3	2,49	1000–1200
	As	4,5	2,40	900–1200
	Sb	3,6	2,40	1000–1200
GaAs	Cd	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,20	1073–1373
	Zn	$3 \cdot 10^{-7}$	1,00	1073–1373
	Sn	$6 \cdot 10^{-4}$	2,50	1300–1500
	S	180	2,60	1100–1500
	Te	$2,6 \cdot 10^{-5}$	2,00	1273–1373

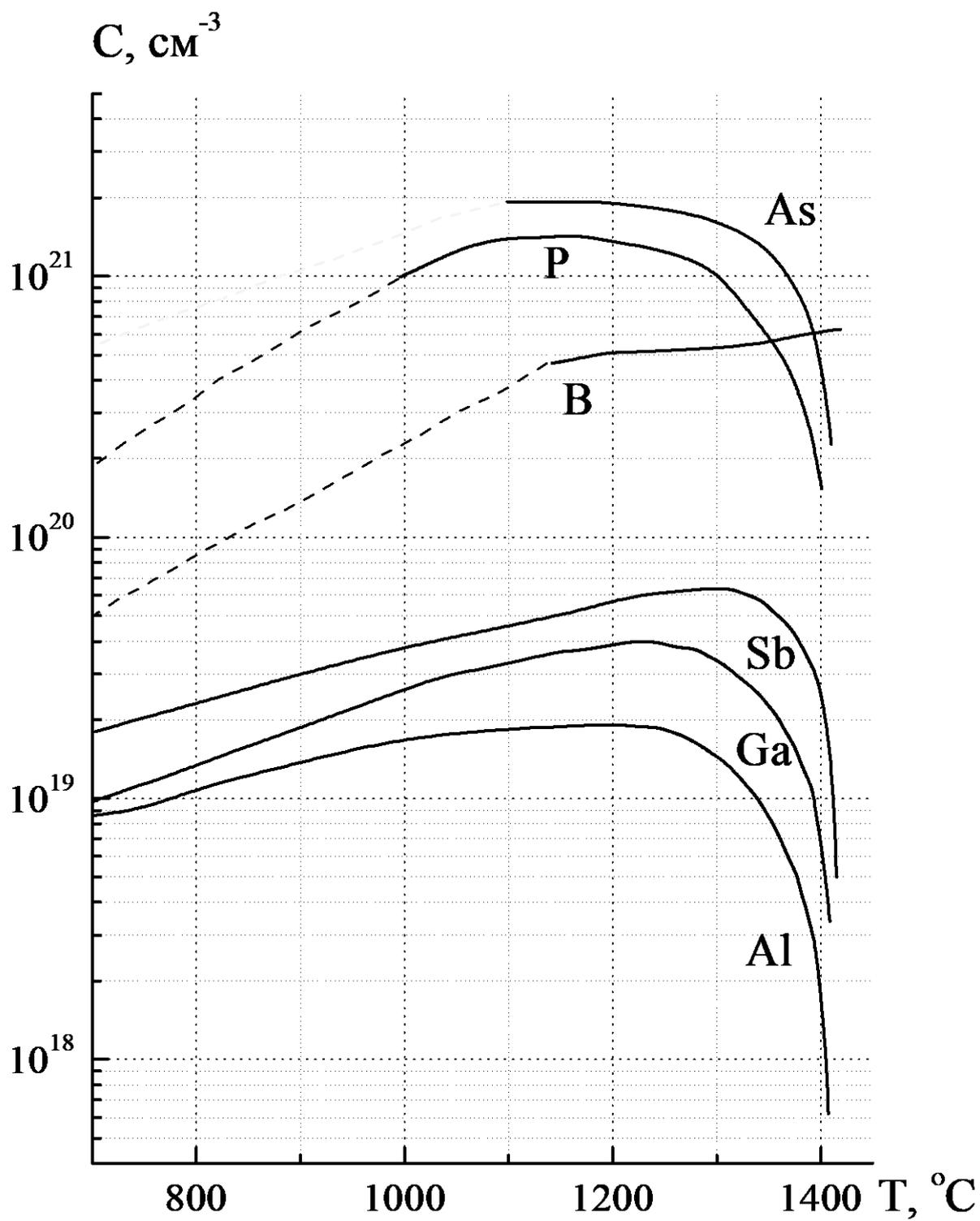


Рис. 1. Зависимость предельной растворимости примесных элементов в кремнии от температуры

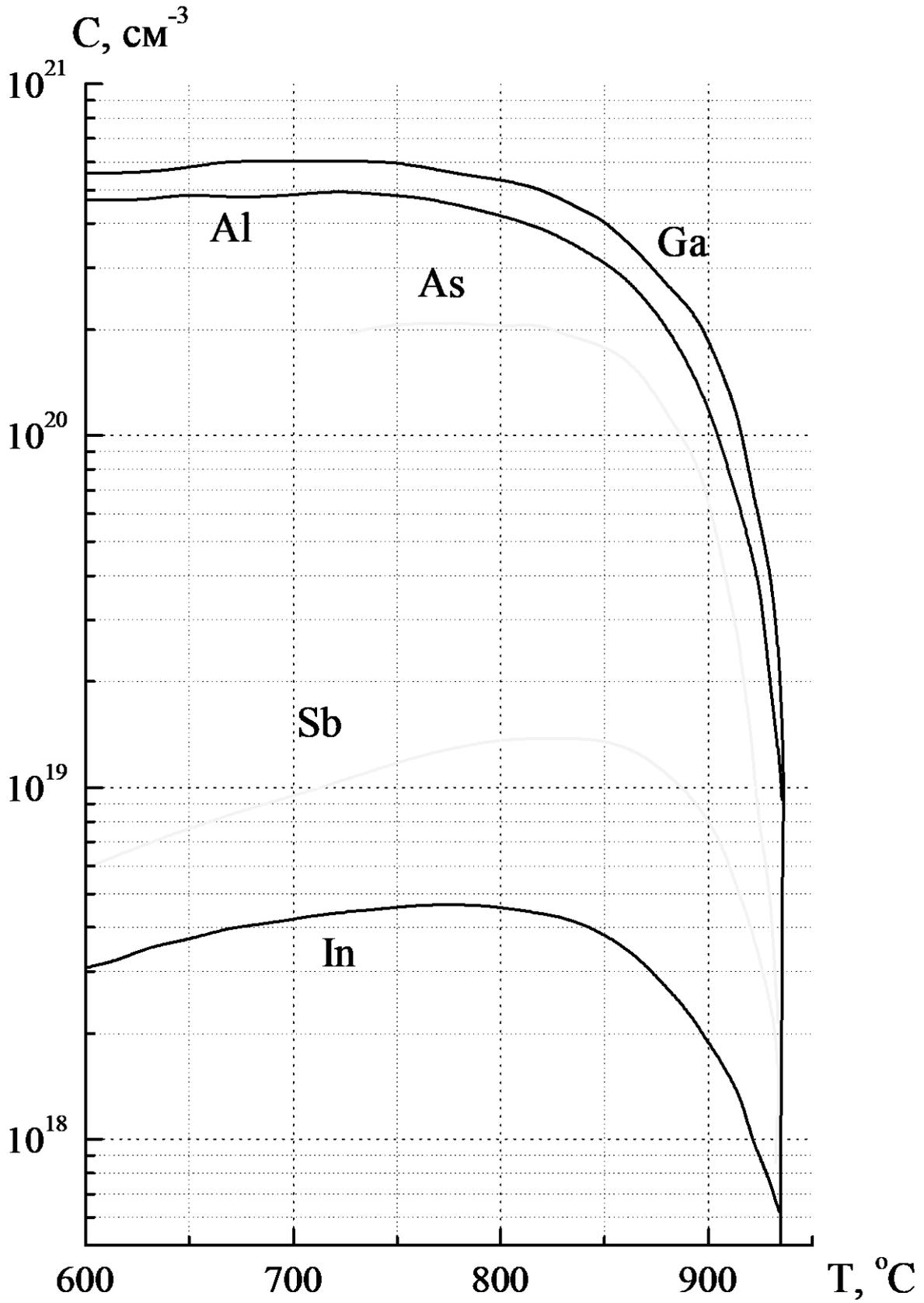


Рис. 2. Зависимость предельной растворимости примесных элементов в германии от температуры

Таблица 2

**Значения средней проекции пробега и среднего нормального отклонения
проекции пробега для ионов В, Ga, In, P, As, Sb
в мишень из кремния (Si, $Z_2 = 14$, $M_2 = 28,09$)**

Ион	Параметр, нм	Энергия ионов, кэВ								
		20	40	60	80	100	120	140	160	180
В $Z_1 = 5$ $M_1 = 10,81$	R_p	78,4	161,0	243,8	323,8	397,7	468,8	537,4	603,0	655,4
	ΔR_p	32,1	53,8	70,8	83,9	93,9	102,5	109,8	116,0	121,3
Ga $Z_1 = 31$ $M_1 = 69,72$	R_p	16,3	28,0	39,2	50,2	61,1	72,0	82,9	94,0	105,3
	ΔR_p	4,0	6,7	9,1	11,5	13,7	15,8	17,9	19,9	22,0
In $Z_1 = 49$ $M_1 = 114,82$	R_p	14,1	23,1	31,2	39,0	46,4	53,8	61,1	68,4	75,6
	ΔR_p	2,5	4,0	5,3	6,6	7,7	8,9	10,0	11,1	12,1
P $Z_1 = 15$ $M_1 = 30,97$	R_p	26,0	49,0	73,2	98,0	123,3	149,1	175,2	201,4	227,7
	ΔR_p	9,4	16,4	23,1	29,5	35,4	41,1	46,6	51,8	56,6
As $Z_1 = 33$ $M_1 = 74,92$	R_p	15,9	27,1	37,7	48,1	58,4	68,6	78,9	89,1	99,5
	ΔR_p	3,7	6,2	8,4	10,5	12,5	14,5	16,3	18,2	20,0
Sb $Z_1 = 51$ $M_1 = 121,75$	R_p	14,0	22,9	30,8	38,4	45,7	52,8	59,9	66,9	73,9
	ΔR_p	2,4	3,8	5,1	6,3	7,4	8,4	9,5	10,5	11,5

Таблица 3

**Значения средней проекции пробега и среднего нормального отклонения
проекции пробега для ионов Be, Mg, Cd, Zn, S, Se, Te
в мишень из арсенида галлия**

Ион	Параметр, нм	Энергия ионов, кэВ								
		20	40	60	80	100	120	140	160	180
Be $Z_1 = 4$ $M_1 = 9,01$	R_p	58,4	123,6	189,5	254,3	317,4	378,7	438,1	495,8	551,9
	ΔR_p	48,1	79,8	104,5	124,6	141,3	155,7	168,1	179,1	188,8
Mg $Z_1 = 12$ $M_1 = 24,31$	R_p	17,2	35,1	53,9	73,4	93,4	113,7	134,3	154,9	175,6
	ΔR_p	16,2	28,2	39,1	49,2	58,5	67,2	75,4	83,0	90,2
Cd $Z_1 = 48$ $M_1 = 112,41$	R_p	8,6	14,1	19,2	24,2	29,1	34,0	38,8	43,6	48,4
	ΔR_p	4,4	7,0	9,3	11,5	13,6	15,7	17,7	19,7	21,6
Zn $Z_1 = 30$ $M_1 = 65,38$	R_p	9,1	16,3	23,4	30,6	37,8	45,1	52,4	59,8	67,3
	ΔR_p	6,7	11,0	15,0	18,8	22,5	26,1	29,6	33,1	63,5
S $Z_1 = 16$ $M_1 = 32,06$	R_p	13,2	26,1	39,5	53,4	67,7	82,3	97,1	112,1	127,2
	ΔR_p	12,1	20,9	29,1	36,8	44,1	51,1	57,8	64,1	70,2
Se $Z_1 = 34$ $M_1 = 78,96$	R_p	9,0	15,7	22,2	28,6	35,0	41,5	48,0	54,5	61,1
	ΔR_p	5,8	9,5	12,8	16,0	19,1	22,1	25,1	28,0	30,9
Te $Z_1 = 52$ $M_1 = 127,60$	R_p	8,6	14,0	19,0	23,7	28,4	33,0	37,5	42,0	46,5
	ΔR_p	4,1	6,5	8,6	10,6	12,5	14,3	16,1	17,9	19,7

Физические постоянные

Наименование величины	Округленное значение в системе СИ
Число Лошмидта (число молекул в 1 м ³ при 0 °С и 1 мм рт. ст.), n_a	$3,54 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$
Постоянная Больцмана, k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Стефана-Больцмана, σ	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$
Заряд электрона, e	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса покоя электрона, m_e	$9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона, m_p	$1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Удельный заряд электрона, e/m_e	$1,76 \cdot 10^{11} \text{ Кл/кг}$
Постоянная Планка, h	$6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света в вакууме, c	$3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Длина волны света, соответствующая энергии кванта 1 эВ	$1,24 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1240 \text{ нм}$
Электрон-вольт в джоулях	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Отношение массы протона к массе электрона, m_p/m_e	1836,5
Электрическая постоянная, ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Магнитная постоянная, μ_0	$1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$
Механический эквивалент теплоты	4,19 Дж/кал
Переводной коэффициент от мм рт. ст. к единицам давления в системе СИ	133,3 Па/мм рт. ст.
Число Авогадро (число молекул в 1 моль газа)	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Учебное издание

Холодкова Наталья Витальевна
Смирнов Сергей Александрович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 13.11.2019. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
У сл. печ. л. 5,12. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании редакционно-
издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7