Роль маскирующего оксида на кремнии в процессах дефектообразования при формировании SIMOX-структур

© А.Ю. Аскинази, А.П. Барабан, Л.В. Милоглядова

Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики, 198904 Санкт-Петербург, Россия

05:06:12

(Поступило в Редакцию 21 мая 2001 г. В окончательной редакции 26 октября 2001 г.)

Исследованы структуры Si-SiO₂, сформированные путем имплантации в кремний ионов кислорода (SIMOX-технология) методами, основанными на измерении высокочастотных вольт-фарадных характеристик, и методом электролюминесценции. Установлено существование в сформированном окисном слое вблизи границы с кремнием электрически активных центров и центров люминесценции. Выяснена роль маскирующего слоя SiO₂ на кремнии в процессах дефектообразования при формировании замурованного окисного слоя. Установлена зависимость концентрации электрически активных и люминесцентных центров от толщины маскирующего слоя.

Структуры Si-SiO₂ и создаваемые на их основе структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) являются основой элементной базы современной микро- и твердотельной электроники. В связи с этим изучение свойств данных структур представляет большой научный и практический интерес. Один из способов создания структур Si-SiO₂ заключается в формировании замурованных окисных слоев в объеме кремния путем имплантации в Si ионов кислорода (SIMOX-технология). Уменьшение дефектности таких структур и как следствие повышение их стабильности в электрических полях являются одной из основных тем многих современных исследований. Один из способов изменения свойств замурованного окисного слоя — изменение параметров облучения при формировании SIMOX-структур, в том числе имплантация ионов О в Si, покрытый маскирующим слоем SiO₂ различной толщины.

Целью настоящей работы является определение роли маскирующего SiO_2 на Si в процессах дефектообразования при формировании SIMOX-структур, в частности влияния его на концентрацию образующихся в замурованном окисном слое электрически активных и люминесцентных центров.

В работе исследовались структуры Si–SiO₂, полученные по технологии SIMOX путем имплантации ионов кислорода непосредственно в Si и через маскирующий SiO₂ различной толщины ($d_{sc.ox.} = 46.6$, 189.7, 246.4 nm) с дозой $1.8 \cdot 10^{18}$ cm⁻², энергией 190 keV, при температуре 650°С. Для формирования захороненных слоев SiO₂ использовался постимплантационный отжиг при T = 1320°C в течение 6 h. После формирования таких окисных слоев верхний слой кремния химически удалялся, в результате чего получали структуры Si–SiO₂ с толщиной оксида 360–425 nm. Последующее воздействие электрическим полем осуществлялось при напряжениях, не вызывающих деструктирующего пробоя окисного слоя исследуемых структур. Для исследования зарядового состояния SIMOXструктур использовались методы, основанные на измерении высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ), в частности метод послойного профилирования [1], который позволял получать зависимости потенциала плоских зон (V_{fb}) от толщины окисного слоя (d_{ox}) (рис. 1, 2). Положения центроидов, локализованных в окисном слое зарядов (X), определялись как значения толщин окисного слоя, при которых происходит пересечение интерполированных к нулевой толщине сравниваемых зависимостей $V_{fb}(d_{ox})$, а истинные значения зарядов — из тангенса угла наклона этих зависимостей [1,2]. Для определения в едином цикле наличие и относитель-



Рис. 1. Зависимости потенциала плоских зон от толщины окисного слоя SIMOX-структур. Имплантация ионов кислорода осуществлялась непосредственно в Si(1) и через маскирующий слой SiO₂: $d_{sc.ox.} = 46.6$ (2), 189.7 (3), 246.4 nm (4).



Рис. 2. Влияние полевого воздействия на зависимости потенциала плоских зон от толщины окисного слоя структур Si–SiO₂, сформированных по технологии SIMOX $d_{sc.ox.} = 46.6$ (1), 189.7 nm (2); I^F , 2^F — полевое воздействие.

ные концентрации в диэлектрике электрически активных дефектов различных типов использовали метод полевых циклов [1] (рис. 3). Метод электролюминесценции (ЭЛ) (в спектральном диапазоне 250–800 nm) позволял получать информацию о наличии, типе и относительной концентрации дефектов свечения в окисном слое SIMOX-структур по виду спектрального распределения и интенсивности характеристических полос (рис. 4). Все измерения выполнены при температуре 293 К в системе электролит–диэлектрик–полупроводник (ЭДП) [1].

Ранее нами было установлено, что в процессе формирования SIMOX-структур без использования маскирующего слоя в SiO₂ вблизи межфазной границы (МФГ) с Si образуется положительный заряд $Q = (0.4 \pm 0.1) \cdot 10^{12} \,\mathrm{cm}^{-2}$ с центроидом $X = (65 \pm 10) \text{ nm } [2]$. Использование маскирующего оксида при формировании исследуемых структур приводит к уменьшению величины этого заряда с сохранением значения его центроида (рис. 1). Последующие полевые воздействия на SIMOX-структуры (метод полевых циклов) показали практически полную стабильность зарядового состояния структур в области полей $E_{\rm ox} \leq 2.5 \, {\rm MV/cm}$ (рис. 3). При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля (начиная с $E_{ox} = 3 \text{ MV/cm}$ в случае структур, созданных без маскирующего оксида; начиная с $E_{\text{ox}} = 3.5 \,\text{MV/cm}$ при $d_{\text{sc.ox.}} = 46.6 \,\text{nm}$; начиная с $E_{\rm ox} = 4.5 \,{\rm MV/cm}$ при $d_{\rm sc.ox.} = 189.7 \,{\rm nm}$ и начиная с $E_{\rm ox} = 5.5\,{\rm MV/cm}$ при $d_{
m sc.ox.} = 246.4\,{\rm nm})$ величина $-V_{fb}$ резко увеличивалась (рис. 3). Это свидетельствовало об образовании в окисле всех рассматриваемых структур положительного заряда. Его центроид также, как и для структур, сформированных без маскирующего оксида [2], был равен $X = (65 \pm 10)$ nm (рис. 2). Величина этого положительного заряда определялась величиной напряженности электрического поля и временем его воздействия.

На основании этого, а также того, что низкотемпературный отжиг не приводил к изменению величины этого заряда [2], полагаем, что образование при полевом воздействии положительного заряда в окисном слое SIMOX-структур связано с трансформацией электрически неактивных центров, образованных при формировании замурованного SiO₂, в электрически активные, положительно заряженные. Сдвиг в область больших значений пороговой напряженности электрического поля, при которой начинался резкий рост величины рассматриваемого заряда при увеличении толщины маскирующего оксида, по-видимому, связан с тем, что с увеличением d_{sc.ox.} концентрация таких электрически неактивных центров (трансформируемых при полевом воздействии в электрически активные) уменьшалась и / или для перевода их в электрически активное состояние требовалась большая энергия электронов, а следовательно большая напряженность электрического поля в окисле.

Ранее на основании того, что значение центроида положительного заряда, образованного при полевом воздействии, совпадало со значением центроида положительного заряда, образованного при формировании SIMOX-структур, а также то, что влияние облучения из области ближнего ультрафиолета на оба эти заряда было



Рис. 3. Зависимости потенциала плоских зон от напряженности электрического поля в окисле структур Si–SiO₂, сформированных по технологии SIMOX. 1 - 6ез маскирующего окисного слоя, $d_{sc.ox.} = 46.6$ (2), 189.7 (3), 246.4 nm (4).



Рис. 4. Спектры ЭЛ структур Si–SiO₂, сформированных по технологии SIMOX. 1 - 6ез маскирующего окисного слоя, $2 - d_{scox.} = 46.6$ nm.

идентичным, а влияние низкотемпературного отжига отсутствовало, предположили, что за данные заряды ответственны дефекты одной природы [2].

Спектры ЭЛ структур Si-термический SiO₂ содержат ряд характеристических полос излучения с энергиями 1.9, 2.3, 2.7, 3.3, 3.8 и 4.6 eV, которые связаны с наличием различных дефектов в окисном слое и в области МФГ Si/SiO₂ [1]. Полоса ЭЛ 1.9 eV возбуждалась термализованными электронами, другие полосы ЭЛ — электронами, разогретыми электрическим полем в окисном слое (в частности, полоса ЭЛ 2.7 eV возбуждалась в полях, бо́льших или равных критическому полю E^* , в котором начинается процесс ударной ионизации матрицы SiO₂) [1].

Спектры ЭЛ исследуемых SIMOX-структур содержали две характерные полосы ЭЛ: (460 nm) и 4.4 eV (280 nm) (рис. 4) [3]. Полоса ЭЛ 2.7 eV имела то же энергетическое расположение и описывалась тем же гауссианом ((0.26 ± 0.07) eV), как и в случае структур с термически выращенным SiO₂, но возбуждалась в полях, меньших E^* , и ее интенсивность была значительно больше, чем в спектрах структур Si-термический SiO₂. В ультрафиолетовой области спектра ЭЛ наблюдалась одна отчетливо выраженная полоса излучения с энергией 4.4 eV, хорошо аппроксимируемая гауссовым распределением со среднеквадратичной дисперсией (0.31 ± 0.11) eV [3].

Интенсивности данных полос не изменялись при послойном стравливании окисного слоя до 250 nm от МФГ с Si. Это позволило установить, что ответственные за их появление центры люминесценции локализованы в окисном слое толщиной не более 250 nm от границы с кремнием.

В данном спектре полностью отсутствовала полоса ЭЛ 1.9 eV, что указывает на отсутствие в окисном слое силанольных групп (которые, как было установлено ранее [1], ответственны за данную полосу свечения). Это объясняется особенностью технологии формирования таких структур, исключающей проникновение в окисный слой фрагментов воды (водорода и гирдроксильных групп).

На рис. 5 представлены зависимости интенсивностей полос ЭЛ 2.7 и 4.4 eV, а также величины положительного заряда, образующегося в SiO₂ при формировании SIMOX-структур, от толщины маскирующего слоя. При увеличении толщины маскирующего SiO₂ интенсивности полос ЭЛ и величина положительного заряда уменьшались и их изменения были существенными уже при использовании маскирующего слоя толщиной 46.6 nm. Причем интенсивности полос ЭЛ 2.7 и 4.4 eV уменьшались в одинаковое число раз, что свидетельствовало в пользу того, что за обе полосы ЭЛ ответственны одни и те же дефекты.

Для выявления роли изменения энергии имплантируемых атомов кислорода после их прохождения через маскирующий слой оксида в наблюдаемом уменьшении



Рис. 5. Зависимости интенсивностей полос ЭЛ в спектрах структур Si-SiO₂, сформированных по технологии SIMOX, и величины положительного заряда в замурованном SiO₂ от толщины маскирующего оксида. 1 — полоса ЭЛ (2.7 eV), 2 — полоса ЭЛ (4.4 eV), 3 — величина положительного заряда.



Рис. 6. Зависимость энергии имплантированных ионов кислорода от толщины маскирующего слоя SiO₂.

интенсивностей полос ЭЛ и величины заряда нами были выполнены расчеты потерь энергии атомов кислорода, имплантируемых с начальной $E_0 = 190$ keV, после прохождения ими слоя SiO₂ [4] (рис. 6).

Сопоставляя рис. 5 и 6, заметим, что незначительное уменьшение энергии внедряемых атомов кислорода (при малых толщинах маскирующего оксида) сопровождается существенным уменьшением интенсивности полос ЭЛ и величины положительного заряда, причем при дальнейшем значительном уменьшении энергии внедряемого кислорода указанные величины практически не изменяются.

На данном этапе исследований можно предположить, что за положительный заряд в окисле ответственны дефекты типа трехкоординированного атома кремния, модифицированные примесными атомами [2].

На основании ранее полученных нами результатов и анализа литературных данных [3,5], полагаем, что за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV ответственны дефекты типа двухкоординированного кислородом кремния ($O_2 = Si$:), которые возбуждаются горячими электронами с энергией ~ 5 eV.

Появление при формировании SIMOX-структур дефектов типа трехкоординированного атома кремния (модифицированных примесными атомами) и дефектов типа двухкоординированного кислородом атома кремния можно связать с образованием в SiO₂ вблизи МФГ с Si микрокристаллических кремниевых вкраплений, наличие которых установлено в ряде работ [6–8]. Уменьшение интенсивностей рассматриваемых полос ЭЛ и величины положительного заряда с увеличением толщины маскирующего оксида коррелирует с уменьшением плотности островковых включений кремния в SiO₂ вблизи тыльной границы с Si [9].

Существенное уменьшение концентраций центров люминесценции, электрически активных дефектов и преддефектов при незначительном уменьшении энергии ионов кислорода, входящих в Si, позволяет утверждать, что данные процессы связаны не с уменьшением энергии налетающих ионов кислорода, а с тем, что при прохождении через аморфный маскирующий слой SiO₂ (даже малой толщины) происходит расфокусировка потока ионов, тем самым хаотизируется направление их движения и уменьшается суммарный импульс внедренных в кремний ионов кислорода. В этом случае практически не происходит проникновения отдельных ионов кислорода на значительное расстояние в глубь кремния и при последующем отжиге практически не образуется область SiO₂ с малым содержанием атомов кислорода, следовательно, создается существенно меньшая концентрация дефектов типа двухкоординированного по кислороду атома кремния и типа трехкоординированного атома кремния.

Уменьшение дефектности образующегося окисного слоя при формировании SIMOX-структур с использованием макскирующего SiO₂ может быть связано и с уменьшением проникающих в Si загрязнений, а также с перераспределением потерь энергии на электронную и атомную подсистемы кремния влетающих в него атомов кислорода при незначительном уменьшении их энергии, что имеет место в данном случае [4].

Таким образом, наличие на поверхности кремния маскирующего окисла при создании структур кремний– двуокись кремния по SIMOX-технологии приводит к значительному уменьшению в формируемом окисном слое вблизи границы с кремнием концентрации положительно заряженных дефектов, преддефектных состояний и центров люминесценции в полосах 2.7 и 4.4 eV. Уменьшение концентрации преддефектных состояний приводит к повышению полевой стабильности формируемых Si-SiO₂ структур.

Список литературы

- Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. 304 с.
- [2] Аскинази А.Ю., Барабан А.П., Дмитриев В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 27. С. 57–61.
- [3] Барабан А.П., Коноров П.П., Малявка Л.В. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 87–90.
- [4] Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
- [5] Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. // Sol. State Commun. 1984. Vol. 50. N 12. P. 1069–1072.
- [6] Afanas'ev V.V., Stesmans A., Revesz A.G. // J. Appl. Phys. 1997.
 Vol. 82. N 5. P. 2184–2199.
- [7] Stahlbush R.E., Campisi G.J. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1992. Vol. NS-39. P. 2086–2097.
- [8] Stoemenos J., Garcia A. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. N 4. P. 1248–1260.
- [9] Bota S., Perez-Rodriguez A., Morante H.R. et al. // VI Intern. Symposium on Silicon-On-Insulator Tech. and Devices. San Franciso, 1994. P. 179–184.