

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА СТРУКТУР Si—SiO₂ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

О. В. Вовк, В. П. Лелеченко, В. И. Солошенко,
Я. О. Ройзин, В. Н. Чкунина

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова, 270000, Одесса, Украина
(Получена 25 ноября 1991 г. Принята к печати 19 марта 1993 г.)

Представлены результаты, характеризующие изменения плотности поверхностных состояний (ПС) в МОП структурах при отжиге и комбинации облучения—отжиг в интервале температур от 300 до 900 К. Показано, что γ -облучение при малых дозах, отжиг и комбинированное воздействие облучение—отжиг приводят к уменьшению плотности ПС. Использовалось облучение рентгеном либо гамма-квантами. Доза облучения от 10^3 до 10^6 рад.

Одной из возможных причин наблюдаемого эффекта является отличная природа части ПС от стандартных P_{b0} и P_{b1} центров, которая обусловлена присутствием в их структуре примесных атомов, в частности атомов водорода. При радиационных воздействиях и последующем термическом отжиге эти центры могут аннигилировать и не проявляют себя больше как поверхностные состояния.

Характеристики границы раздела Si—SiO₂ [в первую очередь дифференциальная и интегральная плотности поверхностных состояний (ПС)] существенно зависят от способа нанесения окисла и режимов термической обработки структуры после нанесения диэлектрического слоя. Наиболее качественная граница раздела получается при термическом окислении кремния в сухом кислороде (плотность поверхностных состояний $N_{ss} = 10^{10}$ эВ⁻¹ см⁻² и менее). После выращивания окисла для стабилизации параметров МОП структур, как правило, прибегают к термической обработке при $T < 1000$ °С в атмосфере азота или аргона.

Наиболее распространенными моделями, описывающими природу ПС, являются представления о комплексах атомов на границе раздела Si—SiO₂ и в приповерхностных областях диэлектрика, которые характеризуются наличием оборванных связей и обладают, как правило, амфотерными свойствами. С помощью метода ЭПР наиболее четко идентифицируются два типа ПС — P_{b0} и P_{b1} центры, которые рассматриваются как оборванная связь кремниевого атома, окруженного соответственно тремя атомами кремния ($-\text{Si} = \text{Si}_3$) и двумя атомами кремния и одним атомом кислорода ($-\text{Si} = \text{Si}_2\text{O}$). Несмотря на то что можно представить себе другие типы дефектов на границе раздела, их идентификация затруднена, по-видимому, из-за малой концентрации либо из-за близости g -фактора к g -факторам указанных дефектов. Физико-химические свойства комплексов ПС на границе раздела в значительной степени определяются также наличием в их структуре примесных атомов.

Основные доказательства этих представлений основываются на следующих экспериментальных фактах: 1) корреляция амплитуды сигнала ЭПР с величиной N_{ss} [1, 2]; 2) зависимость и величины, и g -фактора сигнала ЭПР, соответствующего состояниям на границе раздела, от ориентации подложки полупроводника относительно направления вектора магнитной индукции [1, 2]; 3) эффект уменьшения N_{ss} при отжиге в атмосфере водорода [3].

При оптимизации технологии изготовления структур диэлектрик—полупроводник существенное внимание уделяется вопросу повышения радиационной стойкости. Так, в работе [4] показано, что путем многократного повторения комбинации рентгеновского облучения и отжига можно добиться существенного увеличения радиационной стойкости. Цель настоящей работы — исследование влияния отжига и комбинации облучение—отжиг на параметры границы раздела МОП структур.

Исследовались образцы термической двуокиси кремния толщиной 1000—2000 Å, выращенные на кремниевых подложках *n*-типа с ориентацией (100) в сухом кислороде с добавками HCl при температуре $T = 1050^\circ\text{C}$ без последующего отжига. Образцы облучались с помощью кобальтовой пушки либо на рентгеновском аппарате УРС-55. Дозы облучения от 10^3 до 10^6 рад. Отжиг структур проводился в атмосфере сухого азота, при атмосферном давлении, в диапазоне температур от 100 до 600°C .

Для определения спектров ПС использовались результаты измерений квазистатических ($Q-CV$) и высокочастотных (ВЧ) вольт-фарадных характеристик [5], которые производились с использованием измерительных ртутных зондов. Облучение приводит к растяжению ВЧ характеристик вдоль оси напряжений и появлению гистерезиса. На $Q-CV$ кривой уменьшается область модуляции низкочастотной емкости. Практически на всех образцах при дозах облучения $D_\gamma \geq 10^5$ рад квазистатическая кривая очень слабо модулируется, что свидетельствует о существенном росте плотности ПС, которая достигает величины $N_{ss} > 5 \cdot 10^{11}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$. Для повышения точности измерений все представленные далее значения N_{ss} найдены путем усреднения не менее чем по пяти значениям, соответствующим различным положениям ртутного зонда. При этом из найденного спектра $N_{ss}(\varphi_s)$ бралось значение плотности состояний, соответствующее середине запрещенной зоны кремния. На рис. 1 представлена зависимость плотности ПС от поглощенной дозы γ -облучения. Наряду с ростом плотности ПС при увеличении поглощенной дозы наблюдается уменьшение N_{ss} (на 10—50% от исходных значений) при дозе 10^3 рад. Указанный эффект малых доз наблюдался нами на большей части исследованных структур при дозе облучения, не превышающей 10^4 рад.

При исследовании режимов отжига МОП структуры было установлено, что эффективный отжиг ПС облученной структуры происходит при $T > 250^\circ\text{C}$. Температурная зависимость релаксации плотности ПС облученной структуры при изохронном отжиге в интервале температур от 300 до 900 К может быть аппроксимирована простой эмпирической формулой

$$N_{ss}(T) = N_{ss}^* + \frac{N_{ss}^{\text{rad}} - N_{ss}^*}{1 + \exp[\beta(T - T_0)]}, \quad (1)$$

где N_{ss}^{rad} — плотность ПС облученной структуры, зависящая от поглощенной дозы, численно равная значению плотности ПС на верхней полке экспериментальной зависимости $N_{ss}(T)$; N_{ss}^* — плотность ПС на нижней полке экспериментальной кривой, которая получается после комбинации облучение—отжиг. При аппроксимации экспериментальных зависимостей $N_{ss}(T)$ выражением (1) β и T_0 носят характер подгоночных эмпирических параметров. Значение T_0 попадает в температурный интервал существенного изменения плотности ПС на экспериментальной зависимости $N_{ss}(T)$. На рис. 2 представлены экспериментальные значения для серии образцов Si—SiO $_2$ и значения плотности ПС, рассчитанные по формуле (1). Экспериментальные значения с хорошей точностью аппроксимируются выражением (1). Приведенные результаты соответствуют дозе γ -облучения 10^5 рад, $N_{ss}^{\text{rad}} = 6 \cdot 10^{11}$, $N_{ss}^* = 5 \cdot 10^{10}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$, значения $T_0 = 450$ К, $\beta = 0.04$ К $^{-1}$. Для ответа на вопрос, является ли полученная экспериментальная зависимость

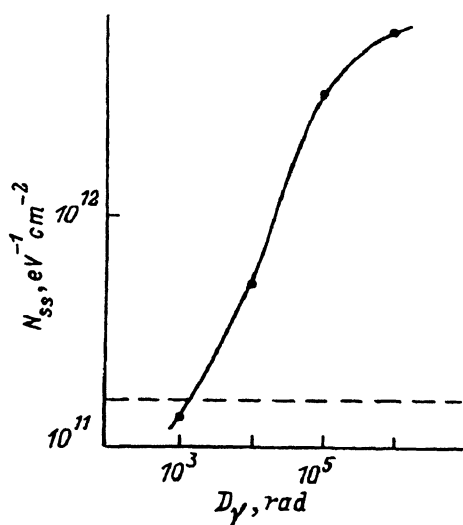


Рис. 1. Зависимость плотности ПС от дозы γ -облучения. На рис. 1—4 представлены результаты для образца Si—SiO₂, ($d_{\text{SiO}_2} = 2200 \text{ \AA}$). Штриховая линия указывает величину плотности ПС для исходных образцов.

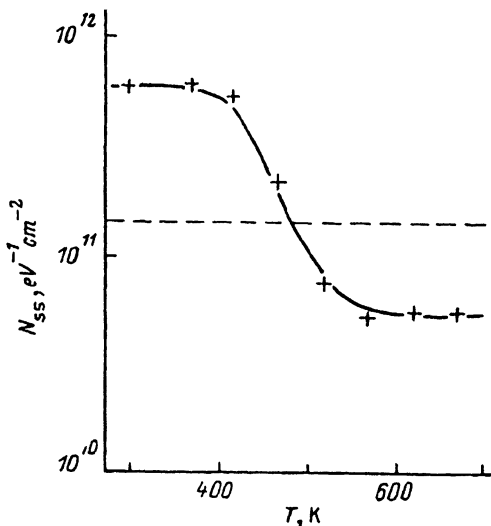


Рис. 2. Зависимость плотности ПС образца, облученного дозой $D_\gamma = 10^5$ рад, от температуры отжига: экспериментальные значения и значения, найденные из выражения (1).

$N_{ss}(T)$ стационарной, т. е. не зависит ли она от времени отжига, были проведены эксперименты по изотермическому отжигу образцов. Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что постоянная времени отжига для температурного интервала, в котором наблюдается отжиг ПС, не превышает 30 мин. Формулу (1) можно использовать для априорной оценки плотности ПС при выборе режима отжига, когда время отжига не менее 30 мин.

Проведенные эксперименты показали, что величина N_{ss} в большинстве случаев меньше значений плотности ПС для исходных образцов (изменения составляли 25—75% от значений плотности ПС для исходных образцов). При этом отжиг (без предварительного облучения) также уменьшает плотность ПС, но эффект выражен слабее, чем при комбинации облучение—отжиг. Дозовая зависимость

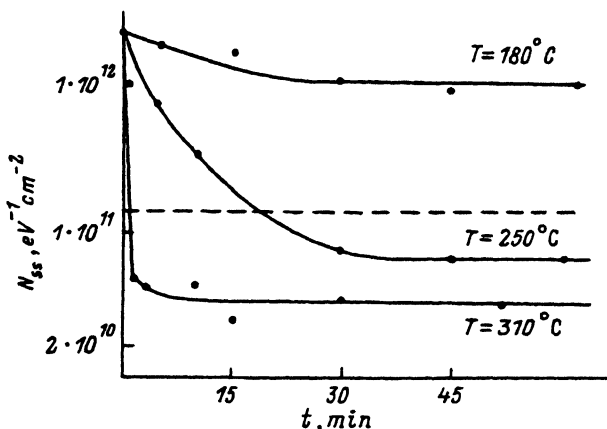
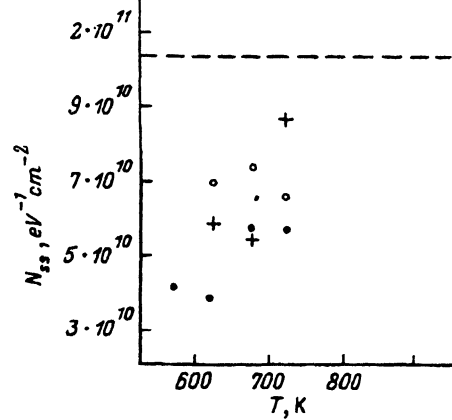


Рис. 3. Изотермический отжиг ПС образца Si—SiO₂, облученного дозой $D_\gamma = 10^6$ рад.

Рис. 4. Зависимость плотности ПС структуры Si—SiO₂ от температуры отжига. 0 — исходный образец; + — облучен 10⁵ рад; • — облучен 10⁶ рад.



эффекта представлена на рис. 4. Эффект выражен сильнее при наибольшей дозе облучения 10⁶ рад и температуре отжига 350 °С.

Таким образом, нами установлен факт уменьшения плотности ПС при отжиге предварительно не отожженных структур, а комбинация облучение—отжиг усиливает эффект.

Отжиг — широко распространенный способ стабилизации параметров МОП структур как после окислительного про-

цесса (как правило, при температуре 800—1000 °С в атмосфере инертного газа), так и после нанесения металлических контактов (при температуре около 400 °С в атмосфере сухого азота). Однако объяснение стабилизирующего влияния отжига на границу раздела, обычно представляемое как упорядочение приграничного слоя, не до конца объясняет ряд данных. Так, при интегральной плотности ПС по ширине запрещенной зоны кремния, равной 10¹² см⁻², среднее расстояние между центрами составляет 100 Å. Ясно, что представленный эффект нельзя трактовать как замыкание друг на друга стандартных P_{b0} и P_{b1} центров, присутствующих на границе раздела. Кроме того, как сообщалось в [6], величина сигнала ЭПР от этих центров не изменяется при отжиге. Таким образом, объяснение указанного эффекта с использованием только представленных состояний затруднительно. Известно, что в пленках SiO₂ присутствует большое количество примесных атомов. Часть из них присутствует вблизи границы раздела и может выступать как поверхностные состояния. В [6] сообщалось, что только за 50% состояний в спектре N_{ss}(φ_s) ответственны P_{b0} и P_{b1} центры. Природа остальной части состояний пока неизвестна. Представленные эффекты снижения плотности ПС после отжига и комбинации облучение—отжиг могут быть объяснены в рамках представлений о примесных центрах, расположенных на границе раздела SiO₂. При этом их концентрация должна уменьшаться как при облучении, так и при отжиге структуры. Одним из возможных кандидатов на роль указанных состояний является центр типа Si—H—Si. Как рассматривалось в [7], этот центр амфотерен и при рассмотренных выше воздействиях может мигрировать за счет перескоков атома водорода. Конечным результатом такой миграции может являться образование молекулярного водорода при аннигиляции двух близко расположенных центров и выход его из пленки. При этом вместо исходно существующего Si—H—Si центра образуется Si—Si центр, который на границе раздела не создает поверхностного состояния.

Представленные результаты являются косвенным доказательством примесной природы части ПС границы раздела Si—SiO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R. E. Mikawa, P. M. Lenahan. *J. Appl. Phys.*, **59**, 2054 (1986).
- [2] E. N. Poindexter, P. J. Caplan, W. E. Deal, R. R. Razaek. *J. Appl. Phys.*, **52**, 879 (1981).
- [3] K. L. Brower. *The Physics and Chemistry of SiO₂ and Si—SiO₂ Interface*, 309 (1987).
- [4] Lenn-Gwo Hwu, Shyh-Liang Fu. *Sol. St. Electron.*, **32**, 615 (1989).
- [5] M. Khun. *Sol. St. Electron.*, **13**, 873 (1970).
- [6] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 348 (1986).
- [7] Я. О. Ройзин. *Аморфные полупроводники и диэлектрики на основе кремния в электронике*. 300. Одесса (1989).

Редактор Т. А. Полянская
