

Ионная имплантация фосфора как метод пассивации состояний на границе раздела 4H-SiC и SiO₂, полученного термическим окислением в атмосфере сухого кислорода

© А.И. Михайлов^{*†}, А.В. Афанасьев^{*¶}, В.А. Ильин^{*}, В.В. Лучинин^{*}, С.А. Решанов[■],
М. Krieger^{*}, А. Schöner^{+■}, Т. Sledziewski^{*}

^{*} Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Acreo Swedish ICT AB,
16440 Kista, Sweden

^{*} Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,
91058 Erlangen, Germany

[■] Ascatron AB,
16440 Kista, Sweden

(Получена 3 июня 2014 г. Принята к печати 9 июня 2014 г.)

Предложен метод снижения плотности поверхностных состояний на границе раздела 4H-SiC/SiO₂ путём имплантации ионов фосфора в эпитаксиальный слой 4H-SiC непосредственно перед термическим ростом подзатворного диэлектрика в атмосфере сухого кислорода. Значительное снижение плотности поверхностных состояний наблюдается при концентрации ионов фосфора на интерфейсе SiO₂/SiC, превышающей 10¹⁸ см⁻³. Однако наряду с пассивацией поверхностных состояний внедрение ионов фосфора приводит к увеличению встроенного заряда в диэлектрике, а также незначительно снижает надежность подзатворного диэлектрика, изготовленного по данной технологии.

1. Введение

Карбид кремния обладает исключительными электрическими свойствами, позволяющими создавать на его основе компонентную базу для силовой, высокочастотной, высокотемпературной и радиационно-стойкой электроники. С технологической точки зрения, наличие собственного окисла обеспечивает возможность изготовления силовых МДП транзисторов на этом материале. Политип 4H-SiC, в отличие от 6H, характеризуется незначительной кристаллографической анизотропией электрических свойств, достаточно высокой дрейфовой подвижностью носителей заряда и является наиболее востребованным для производства полевых транзисторов и других силовых приборов с вертикальным дизайном [1].

Термическое окисление SiC в кислороде является основным методом формирования подзатворного диэлектрика. Применение этой технологии приводит к образованию кластеров углерода на границе раздела 4H-SiC/SiO₂ и появлению электронных состояний, создающих уровни прилипания вблизи дна зоны проводимости [2]. В результате рассеяния свободных носителей заряда на заряженных ловушках происходит значительное уменьшение проводимости канала и, как следствие, снижение эффективности работы прибора.

Известны несколько способов уменьшения плотности состояний на границе фаз „диоксид кремния/карбид кремния“. Наиболее широко применяется отжиг структур 4H-SiC/SiO₂ в азотсодержащей [3–5] или фосфорсодержащей [3,6] средах. В процессе высокотем-

пературной обработки происходит разложение молекул NO, N₂O или POCl₃. Атомы азота (фосфора) или содержащие N(P) ионы диффундируют через слой диоксида кремния к границе раздела 4H-SiC/SiO₂, где взаимодействуют с кластерами углерода. В результате энергетическое положение граничных состояний смещается в зону проводимости карбида кремния [7], что снижает эффективность захвата носителей заряда на ловушки. В то же время, являясь мелкими донорными примесями, атомы азота и фосфора дополнительно легируют тонкий приповерхностный слой канала, увеличивая его проводимость [3]. Ионная имплантация азота или фосфора может быть альтернативным способом доставки этих атомов к интерфейсу SiO₂/SiC. В работах [7–9] было показано, что имплантация ионов азота перед окислением SiC в атмосфере кислорода позволяет в разы уменьшить плотность состояний на интерфейсе SiO₂/SiC.

В данной работе проведено исследование влияния ионной имплантации фосфора перед окислением SiC в атмосфере сухого кислорода на электрические свойства и надежность МДП-структур.

2. Методика эксперимента

По результатам моделирования, проведенного с использованием программного пакета „TRIM“ (рис. 1) с учетом необходимой толщины подзатворного диэлектрика, а также типичных значений плотности состояний на интерфейсе SiO₂/4H-SiC порядка 10¹³ эВ⁻¹см⁻² [10], были выбраны четыре режима ионной имплантации фосфора: энергия E₀ = 20 кэВ и доза D = 3 · 10¹² см⁻² (образец № 1), E₀ = 20 кэВ и D = 3 · 10¹³ см⁻² (обра-

[†] E-mail: a_afanasjev@mail.ru

зец № 2), $E_0 = 35$ кэВ и $D = 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ (образец № 3), $E_0 = 35$ кэВ и $D = 3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ (образец № 4).

Тестовые структуры формировались на коммерческих подложках n^+ -4H-SiC с эпитаксиальным слоем n -типа, выращенным на 4° -разориентированной Si-границе (0001). Имплантация ионов фосфора в SiC проводилась при комнатной температуре на установке „High Voltage Engineering“ (модель „350 keV Schwerionen-Beschleuniger“), которая позволяет проводить процессы в диапазоне энергий и доз от 20 до 350 кэВ и от $1 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ соответственно. С целью создания узкого пика распределения фосфора в объеме SiC, ионная имплантация выполнялась через жертвенный слой диоксида кремния толщиной 45 нм, который формировался методом термического окисления в сухом кислороде при 1150°C.

После проведения процесса имплантации фосфора жертвенный слой SiO $_2$ удалялся, а на образцах-свидетелях методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) измерялись концентрационные профили распределения имплантированных ионов.

Далее, методом сухого окисления карбида кремния при температуре 1150°C выращивался подзатворный диэлектрик. Контроль профилей распределения ионов фосфора в диэлектрике и приповерхностной области SiC проводился методом ВИМС на образцах-свидетелях.

После этапа окисления контакт к диэлектрику был изготовлен по стандартной для МОП-транзисторов технологии в виде двухслойной системы „поликремний (500 нм)/TiW (100 нм)“. Контактные площадки диаметром 0.2–0.7 мм формировались методом ионного травления через фоторезистивную маску. Аналогичным образом был изготовлен образец-свидетель (образец № 5) с подзатворным диэлектриком, полученным термическим окислением, в который имплантация ионов фосфора не проводилась.

Электрофизические свойства образцов исследовались при комнатной температуре методом вольт-фарядных измерений. Метод спектроскопии адмиттанса был использован для получения распределения плотности поверхностных состояний в диапазоне температур и частот 300–450 К и 1 кГц–1 МГц соответственно.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Вторичная ионная масс-спектрометрия

Профили распределения концентрации ионов фосфора в образцах непосредственно после проведения ионной имплантации и после окисления приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, четыре образца имеют различную концентрацию ионов фосфора на интерфейсе 4H-SiC/SiO $_2$. С увеличением доз и энергий имплантации наблюдается формирование более толстого слоя подзатворного диэлектрика, что, по-видимому, обусловлено влиянием на скорость окисления различной степени разупорядочения приповерхностной области кристалла

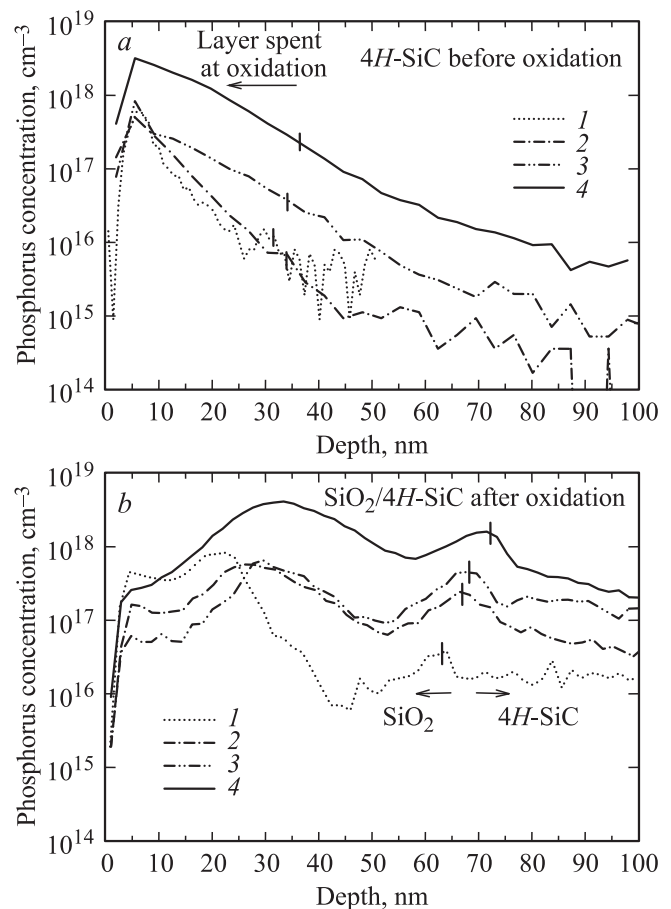


Рис. 1. Профили концентрации ионов фосфора, полученные методом ВИМС, в 4H-SiC после ионной имплантации (a) и в SiO $_2$ /4H-SiC после окисления в атмосфере сухого кислорода (b). Вертикальными линиями отмечена толщина слоя 4H-SiC, перешедшего в SiO $_2$ во время окисления, и граница раздела 4H-SiC/SiO $_2$. 1 — образец № 1 (энергия ионов при имплантации 20 кэВ и доза $3 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$); 2 — образец № 2 (20 кэВ, $3 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$); 3 — образец № 3 (35 кэВ, $3 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$); 4 — образец № 4 (35 кэВ, $3 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$).

при имплантации. Толщина слоя SiC, „затраченного“ на образование SiO $_2$, составляет половину от толщины оксида кремния, полученного в результате окисления, что можно рассчитать из значений плотностей и молярных масс веществ. Как следует из приведенных ниже результатов вольт-фарядных измерений, толщина окисленного слоя для образцов № 1–4 составляет 63, 67, 68 и 72 нм, в то время как толщина карбида кремния, из которого формировался SiO $_2$ при окислении, — 31.5, 33.5, 34 и 36 нм соответственно. Как видно из профилей распределения концентрации ионов фосфора, снятых с образцов после окисления (рис. 1), ионы фосфора аккумулируются около границы раздела 4H-SiC/SiO $_2$, что отмечалось в аналогичных экспериментах по ионной имплантации азота в SiC [11]. Однако в отличие от результатов, полученных в [11], высокая концентрация ионов фосфора наблюдается и в объеме выращенного

Номер образца	d , нм	V_{fb} , В	Q_{eff}/q , 10^{11} см^{-2}	dV_{fb} , В	Q_{sot}/q , 10^{11} см^{-2}	D_{it}^* , $10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$	$\langle E_b \rangle$, МВ/см	Std.Dev E_b , МВ/см
1	63.1	-1.94	7.9	0.140	-0.42	1.5	9.6	0.2
2	66.8	-2.03	7.7	0.138	-0.38	1.4	9.0	1.5
3	68.1	-2.41	8.8	0.146	-0.39	1.3	8.7	1.9
4	72.0	-3.23	10.7	0.137	-0.34	0.5	8.7	1.7
5	49.2	-1.23	7.0	0.144	-0.56	1.6	10.0	0.6

Примечание.* Данные приведены для ловушек, расположенных на 0.405 эВ ниже дна зоны проводимости 4H-SiC, что соответствует измерениям, проведенным при комнатной температуре и частоте сканирующего напряжения 10 кГц.

диоксида кремния, что можно объяснить более низким значением коэффициента диффузии фосфора по сравнению с азотом в SiO₂ и химическим взаимодействием между фосфором и диоксидом кремния.

3.2. Вольт-фарадные измерения

Вольт-фарадные характеристики были получены при комнатной температуре на частоте сканирующего напряжения 10 кГц. Типичные вольт-фарадные характеристики и графики зависимости проводимости МОП-структуры от приложенного смещения, измеренные в направлении из обеднения в аккумуляцию, представлены на рис. 2.

Из полученных характеристик были рассчитаны следующие параметры, приведенные в таблице:

- толщина слоя SiO₂ d_{ox} , рассчитанная из максимального значения емкости МОП-структуры в режиме аккумуляции (использованное значение диэлектрической проницаемости диоксида кремния $\epsilon_{ox} = 3.82$);
- напряжение плоских зон V_{fb} , рассчитанное как напряжение, соответствующее теоретической емкости в режиме плоских зон;
- величина встроенного заряда в диэлектрике Q_{eff}/q , рассчитанная из сдвига напряжения плоских зон относительно рассчитанного для идеальной МОП-структуры;
- гистерезис напряжения плоских зон $dV_{fb} = V_{fb_dep-acc} - V_{fb_acc-dep}$, рассчитанный как разность напряжений плоских зон для кривых, полученных при изменении напряжения смещения от обеднения к аккумуляции $V_{fb_dep-acc}$ и от аккумуляции к обеднению $V_{fb_acc-dep}$;
- концентрация медленных ловушек в диоксиде кремния Q_{sot}/q , рассчитанная как площадь между вольт-фарадными кривыми, снятыми в прямом и обратном направлении прикладываемого напряжения смещения и деленная на элементарный заряд;
- плотность состояний ловушек на интерфейсе D_{it} , энергетически расположенных на глубине $E_c - E_{it} \approx 0.405$ эВ, рассчитанная методом проводимости из зависимости проводимости МОП-структуры от прикладываемого напряжения при комнатной температуре и частоте сканирующего напряжения 10 кГц.

Было установлено, что режимы имплантации фосфора в SiC влияют на величину встроенного заряда в диэлектрике и напряжение плоских зон МОП-структур. С ростом концентрации фосфора напряжения плоских

зон сдвигаются в сторону отрицательных напряжений (см. таблицу). Наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен присутствием положительно заряженных ионов фосфора как на интерфейсе 4H-SiC/SiO₂, так и в объеме диоксида кремния. Концентрацию ионов фосфора, находящихся в объеме диоксида кремния, легко определить с помощью численного интегрирования кривых на рис. 1 по глубине от 0 до границы раздела SiO₂/4H-SiC. Данный прием позволяет установить корреляцию между величи-

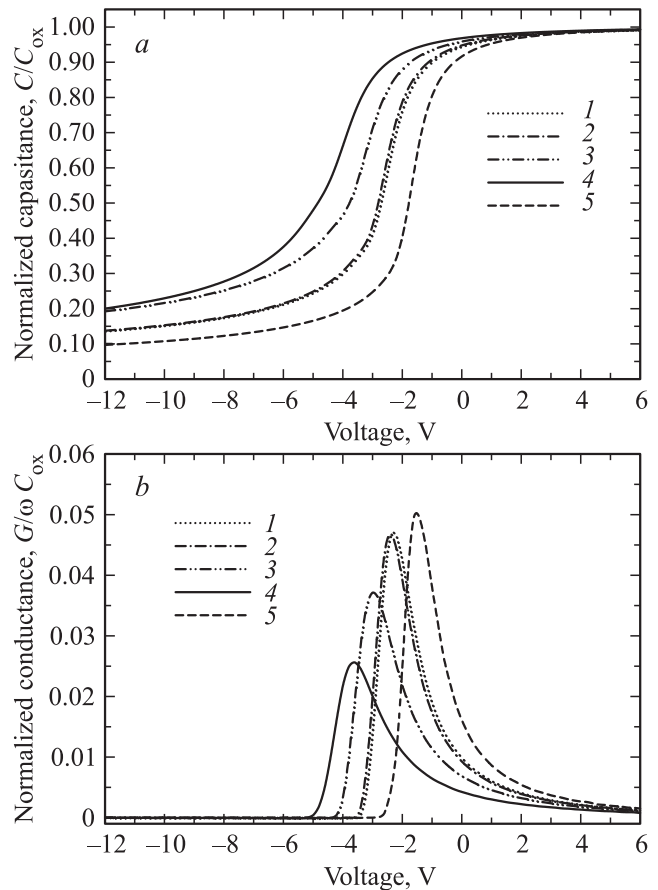


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики (a) и зависимость проводимости МОП-структур от приложенного напряжения смещения (b), снятые при комнатной температуре на частоте 10 кГц. 1 — образец № 1, 2 — образец № 2; 3 — образец № 3; 4 — образец № 4; 5 — образец-свидетель (без ионной имплантации).

ной встроенного в диэлектрик заряда, рассчитанного из вольт-фарадных характеристик, и концентрацией ионов фосфора в объеме SiO_2 на единицу площади подзатворного диэлектрика. Для образцов № 2 и 4 поверхностная концентрация ионов фосфора составила $1.3 \cdot 10^{12}$ и $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно, в то время как значения встроенного заряда равны $7.7 \cdot 10^{11}$ и $10.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ соответственно (см. таблицу). Поскольку увеличение концентрации ионов фосфора в диоксиде кремния не приводит к соответствующему увеличению встроенного заряда, можно заключить, что ионы фосфора, оставшиеся в объеме SiO_2 , не являются электрически активными и, вероятнее всего, химически взаимодействуют с диоксидом кремния, образуя фосфоросиликатные соединения.

Гистерезис вольт-фарадных характеристик и зависимостей проводимости от прикладываемого напряжения смещения обусловлен захватом электронов на медленные ловушки в диоксиде кремния, расположенные вблизи интерфейса SiC/SiO_2 [11]. Состояния данного типа характеризуются достаточно большими временами захвата/выброса носителей заряда и не могут быть перезаряжены под действием сканирующего переменного напряжения. Основной причиной их возникновения, по всей видимости, является размытие границы раздела SiC/SiO_2 и распределение состояний, связанных с кластерами углерода, в некоторой окрестности интерфейса, что и приводит к возможности туннелирования носителей заряда из приповерхностной области SiC на подобные состояния под действием постоянного напряжения смещения в режиме аккумуляции. Захваченный носитель заряда, таким образом, вносит дополнительный вклад в величину встроенного заряда и обуславливает смещение вольт-фарадных характеристик вдоль оси напряжений при проведении измерений в обратном направлении (из режима аккумуляции в режим обеднения) на величину, соответствующую количеству ловушек, которые были заряжены в режиме аккумуляции. Перезарядка данных состояний происходит в режиме обеднения МОП-структуры аналогичным образом, когда создаются условия для туннелирования носителей заряда обратно в SiC . Количественной характеристикой гистерезиса является концентрация медленных ловушек Q_{tot}/q . Отметим, что менее выраженный гистерезис наблюдается на образцах с более высокой концентрацией фосфора на $4H\text{-SiC}/\text{SiO}_2$ интерфейсе, что указывает на пассивацию данного типа ловушек ионами фосфора.

3.3. Спектроскопия адмиттанса

Метод спектроскопии адмиттанса позволил получить распределение плотности состояний интерфейсных ловушек в диапазоне энергий 0.3–0.7 эВ ниже дна зоны проводимости карбида кремния. Значительное снижение плотности состояний во всем диапазоне энергий на границе раздела $4H\text{-SiC}/\text{SiO}_2$ наблюдалось для образца № 4 с концентрацией фосфора на интерфейсе $1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

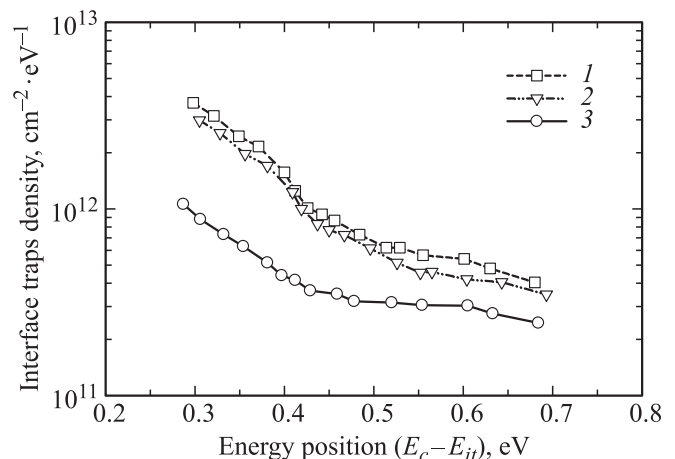


Рис. 3. Зависимость энергетического положения ловушек в запрещенной зоне $4H\text{-SiC}$ (отсчет от дна зоны проводимости), полученной методом спектроскопии адмиттанса. 1 — образец-свидетель (без ионной имплантации), 2 — образец № 3, 3 — образец № 4.

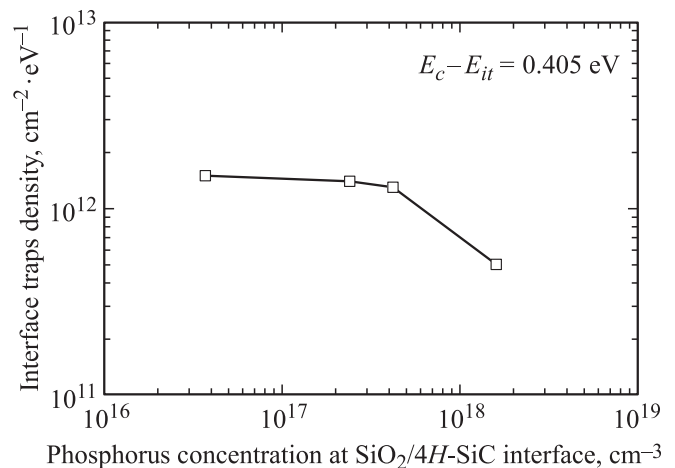


Рис. 4. Зависимость плотности состояний ловушек на интерфейсе $4H\text{-SiC}/\text{SiO}_2$, энергетически расположенных на 0.405 эВ ниже дна зоны проводимости от концентрации ионов фосфора на границе раздела $4H\text{-SiC}/\text{SiO}_2$.

На рис. 3 приведены графики распределения плотности состояний для образца-свидетеля и образцов № 3 и 4. Кривые, соответствующие образцам № 1 и 2, не приведены на данном рисунке, так как они практически совпадают с кривой для неимплантированного образца.

Характерно, что заметное уменьшение плотности состояний происходит при концентрации ионов фосфора на границе раздела более $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4). Зависимость плотности состояний от концентрации ионов фосфора на интерфейсе представлена для ловушек, расположенных на 0.405 эВ ниже дна зоны проводимости SiC , что соответствует измерениям при комнатной температуре и частоте сканирующего напряжения 10 кГц.

4. Заключение

В данной работе исследована возможность снижения плотности состояний на границе раздела 4H-SiC/SiO₂ ионной имплантацией фосфора в эпитаксиальный слой SiC непосредственно перед процессом формирования подзатворного диэлектрика в атмосфере сухого кислорода. Значительное уменьшение плотности ловушек наблюдается при концентрации фосфора на интерфейсе более $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В то же время, введение ионов фосфора вызывает увеличение положительного встроенного в диэлектрик заряда и, следовательно, отрицательный сдвиг напряжения плоских зон МОП-структур. Одновременно с аккумуляцией ионов фосфора в области интерфейса во время термического окисления значительная часть имплантированных ионов фосфора не следует за фронтом окисления и остается в объеме SiO₂. Вариантом дальнейшего развития данного метода представляется использование способов локального внедрения ионов фосфора в область интерфейса 4H-SiC/SiO₂, что позволит избежать присутствия атомов фосфора в объеме диэлектрика, а значит, достичь низких значений плотности состояний на границе раздела без ухудшения надежности подзатворного диэлектрика.

Список литературы

- [1] П.А. Иванов, М.Е. Левинштейн, Т.Т. Мнацаканов, J.W. Palmour, A.K. Agarwal. ФТП, **39**, 897 (2005).
- [2] R. Schorner, P. Friedrichs, D. Peters, D. Stephani. IEEE Electron. Dev. Lett., **20**, 241 (1999).
- [3] L.K. Swanson, P. Fiorenza, F. Gianazzo, A. Frazzetto, F. Roccaforte. Appl. Phys. Lett., **101**, 193 501 (2012).
- [4] H. Li, S. Dimitrijević, H.B. Harrison, D. Sweatman. Appl. Phys. Lett., **70**, 2028 (1997).
- [5] G.Y. Chung, C.C. Tin, J.R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventra, S.T. Pantelides, L.C. Feldman, R.A. Weller. Appl. Phys. Lett., **76**, 1713 (2000).
- [6] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, T. Fuyuki. IEEE Electron. Dev. Lett., **31**, 710 (2010).
- [7] M. Krieger, S. Beljakowa, L. Trapaidze, T. Frank, H.B. Weber, G. Pensl, N. Hatta, M. Abe, H. Nagasawa, A. Schöner. *Silicon Carbide* (WILEY-VCH, Weinheim, 2010) vol. 1, p 363.
- [8] A.F. Basile, S. Dhar, P.M. Mooney. J. Appl. Phys., **109**, 114 505 (2011).
- [9] D. Okamoto, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki. Mater. Sci. Forum, **645-648**, 495 (2010).
- [10] P. Friedrichs, E.P. Burte, R. Schorner. J. Appl. Phys., **79**, 10 (1996).
- [11] G. Pensl, S. Beljakowa, T. Frank, K. Gao, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, F. Ciobanu, V. Afanas'ev, A. Stesmans, T. Kimoto, A. Schöner. Phys. Status. Solidi B, **245** (7), 1378 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Phosphorus implantation as method of interface traps passivation at 4H-SiC/SiO₂ interface thermally grown in dry oxygen ambient

A.I. Mikhaylov^{*+}, A.V. Afanasiev^{*}, V.A. Ilyin^{*}, V.V. Luchinin^{*}, S.A. Reshanov[■], M. Krieger[•], A. Schöner^{+■}, T. Sledziewski[•]

^{*} Saint-Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

⁺ Acreo Swedish ICT AB, 16440 Kista, Sweden

[•] FAU Erlangen-Nurnberg, 91058 Erlangen, Germany

[■] Ascatron AB, 16440 Kista, Sweden

Abstract Novel method of interface traps passivation on 4H-SiC/SiO₂ interface by phosphorus implantation prior to dry oxidation has been investigated. The significant decrease of interface traps density was observed in samples with phosphorus concentration exceeding 10^{18} cm^{-3} at the SiO₂/SiC interface. Besides this, presence of phosphorus ions leads to increase of negative effective charge in silicon oxide and insignificant degradation of reliability of the dielectric.