

# Влияние быстрого отжига на электрофизические свойства структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния

© И.Л. Баранов, Л.В. Табулина<sup>¶</sup>, Л.С. Становая, Т.Г. Русальская

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Белоруссия

(Получена 3 октября 2005 г. Принята к печати 17 октября 2005 г.)

Исследованы особенности влияния быстрого отжига на электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния (с толщиной диэлектрических слоев ~ 10 нм), сформированных на подложках из монокристаллического кремния, в зависимости от полупроводниковых свойств кремниевой основы, длительности, температуры и среды термического воздействия. Определена оптимальная длительность высокотемпературного отжига этих структур в инертной среде для их использования в технологии наноразмерных МОП структур интегральных схем.

PACS: 73.40.Qv, 81.65.Mq, 85.30.Tv

## 1. Введение

Перспективные тенденции в развитии современной микроэлектроники, переходящей на уровень нанoeлектроники, связаны с совершенствованием технологической базы [1–3]. При изготовлении соответствующих интегральных схем (ИС) основным материалом, используемым в качестве подложек, остается монокристаллический кремний. Одним из главных процессов изготовления ИС на основе кремния является формирование структур металл–(оксид кремния)–(полупроводниковый кремний) (транзисторные МОП структуры) [4]. Их размеры достигли уровня 0.1 мкм, что усложняет использование в микроэлектронике традиционных технологических методов. Особенно это относится к созданию подзатворных тонких слоев SiO<sub>2</sub>, толщина которых снизилась до 5–15 нм [5]. Освоение МОП транзисторов с такими пленками — это огромное изменение в технологии изготовления ИС. К определенным достижениям в этом направлении следует отнести разработки по электрохимическому формированию тонких слоев оксида кремния толщиной 10–15 нм, описанные в сообщении [6]. Основными достоинствами данного метода являются: возможность проводить процесс окисления при комнатной температуре и высокая локальность воздействия. В сообщении [7] подобное воздействие на структуру SiO<sub>2</sub>/кремний рекомендовано для улучшения диэлектрических характеристик тонких подзатворных термических пленок SiO<sub>2</sub>, повышение качества которых, как отмечают авторы, не связано с увеличением их толщины. Однако, несмотря на очевидные преимущества электрохимического способа получения тонких слоев SiO<sub>2</sub> над традиционными высокотемпературными, проводимыми в диффузионных печах, в технологии ИС он пока не используется. Одна из причин этого состоит в отсутствии сведений о влиянии быстрых высокотемпературных термических воздействий на электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния

(АОК), поскольку подобные явления могут возникать при функционировании соответствующих транзисторных МОП структур в ИС. Кроме того, использование пленок АОК в нанoeлектронике сдерживается исходным состоянием их структуры. В частности, на их внешней поверхности присутствуют силанольные группы (SiOH или Si(OH)<sub>2</sub>), в объеме — подвижные ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [8]. Все это в целом может негативно влиять на электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК в наноразмерных МОП структурах ИС.

Вследствие этого возникает необходимость в проведении работ, посвященных изучению влияния быстрых термических воздействий на диэлектрические характеристики таких структур в зависимости от разных факторов. При этом следует выявить условия, которые их улучшают, но не вызывают развития спонтанной диффузии атомов, приводящей к нежелательному изменению характеристик элементов в ИС. Использование для этих целей быстрого высокотемпературного отжига вызывает интерес и по той причине, что этот метод является, как отмечено в [9], хорошей альтернативой термическим процессам, проводимым в диффузионных печах, так как не способствует развитию в ИС температурных деструктивных эффектов. Однако полностью исключить их развитие в структурах SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК даже при быстром термическом воздействии, вероятно, невозможно из-за малой толщины пленок оксида кремния. Вследствие этого данная работа и посвящена изучению особенностей влияния быстрого высокотемпературного отжига в инертной среде на электрофизические характеристики данных структур в зависимости от свойств полупроводниковой кремниевой подложки, а также при варьировании температуры, среды и длительности термического воздействия.

## 2. Экспериментальная часть

Тонкие слои АОК формировали в этиленгликолевом растворе, содержащем 1 моль · л<sup>-1</sup> винной кислоты и 12.5 моль · л<sup>-1</sup> воды [6]. Анодную обработку проводили

<sup>¶</sup> E-mail: minifab@gw.bsuir.unibel.by

Влияние свойств кремниевой подложки и отжига на электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния

№ образца	Тип кремниевой пластины	До отжига			После отжига		
		$d$ , нм	$U_{inv}$ , В	$E_{br}$ , 10 <sup>6</sup> В/см	$d$ , нм	$U_{inv}$ , В	$E_{br}$ , 10 <sup>6</sup> В/см
1	КДБ-10 (100)	9.4 ± 1.5	3.7 ± 1.4	15.0 ± 1.0	11.0 ± 1.0	1.4 ± 0.9	70.0 ± 1.2
2	КДБ-10 (111)	10.4 ± 1.0	4.8 ± 1.0	8.6 ± 1.0	15.2 ± 1.5	1.9 ± 1.0	22.0 ± 2.8
3	КДБ-4.5 (100)	9.7 ± 1.0	9.4 ± 1.0	13.3 ± 1.5	15.5 ± 1.0	1.0 ± 0.8	25.0 ± 1.0
4	КЭФ-4.5 (100)	10.0 ± 1.5	-(3.3 ± 1.0)	11.5 ± 1.5	17.3 ± 2.1	1.4 ± 1.8	23.0 ± 1.0

в потенциостатическом режиме. Для этого использовали подложки из монокристаллического кремния диаметром 10 см, легированные бором до удельного сопротивления 4.5 Ом · см (КДБ-4.5) и 10 Ом · см (КДБ-10), а также легированные фосфором до удельного сопротивления 4.5 Ом · см (КЭФ-4.5). Подложки марки КДБ-10 имели кристаллографическую ориентацию как (100), так и (111). Все другие кремниевые пластины имели кристаллографическую ориентацию (100). Слои АОК формировали в трех областях на каждой из пластин, причем на пластинах марки КДБ при 12 В, на пластинах КЭФ при 20 В. Площадь электрохимического воздействия составляла 5 см<sup>2</sup>. Анодное окисление проводили до значений тока ~ 0.02 мА. В качестве катода использовали молибденовую проволоку, токоподвод к кремниевой пластине осуществляли при помощи графитового прижимного устройства.

Быстрый отжиг кремниевых пластин с тонкими слоями АОК проводили в специально сконструированной печи, в которой нагрев осуществлялся галогеновыми лампами накаливания. Они размещались над пластиной, со стороны слоя АОК, на расстоянии 3 см. Калибровка температуры нагрева была проведена на внешней поверхности пленок АОК. Процесс термической обработки проводили импульсно. Длительность одного импульса составляла 30 с, промежуток 10 с. Общее время отжига варьировалось. В процессе термической обработки обратная сторона пластины охлаждалась циркулирующей водой.

Электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК определяли до и после отжига. Толщину слоев АОК оценивали при помощи лазерного эллипсометра ЛЭМ-3М-1 (ошибка измерения ± 1 нм). Напряжение инверсии ( $U_{inv}$ ) данных структур оценивали по вольт-фарадным характеристикам ( $C-U$ -кривым), которые записывали на установке, собранной на основе прибора Е-7-12, при 20 °С с применением индиевого зонда на частоте 1 МГц. Вольт-фарадные характеристики структур Me-АОК-Si (Me — индиевый зонд) регистрировали в пределах изменения напряжения смещения на металлическом зонде ± 20 В с шагом 0.1 В/с. Значения  $U_{inv}$  определяли в точках перегиба  $C-U$ -кривых, где резко менялась величина емкости с напряжением смещения. Количественной характеристикой электрической прочности структур SiO<sub>2</sub>/Si со слоями АОК служили значения напряженности пробоя ( $E_{br}$ ), определяемые из вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Все измерения электрофизических характеристик осуществляли на участках пластин с пленками АОК в 5 точках (1 точка в центре и 4 по периметру).

Термический отжиг пластин с пленками АОК проводили в основном в проточной инертной среде. Для этого использовали аргон марки ОСЧ. Проводили также отжиг и в кислородсодержащей среде, чтобы оценить влияние кислорода на структуру АОК и таким образом оценить влияние на пленки АОК внешней, воздушной, среды. В последнем случае использовали смесь из кислорода и азота с парциальным давлением кислорода, идентичным давлением в воздушной атмосфере.

### 3. Результаты и их обсуждение

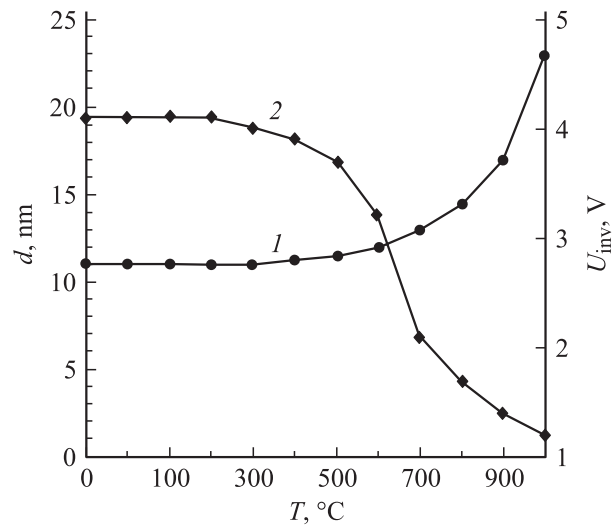
Электрофизические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК, сформированных на пластинах КДБ-4.5, КДБ-10 и КЭФ-4.5 и отожженных при температуре  $T = 1000$  °С в инертной среде, представлены в таблице. Анализ полученных данных показывает, что средние значения толщины сформированных пленок оксида кремния до отжига, независимо от типа, уровня легирования кремния и кристаллографической ориентации подложек, колеблются в пределах  $d = 9.5-10.4$  нм, т.е. в пределах ошибки измерения. Это согласуется с выводами работы [6] о том, что достигаемая толщина тонких слоев АОК в основном зависит от величины потенциала формирования, особенностей токоподвода к кремниевой подложке и состава электролитического раствора. Влияние свойств кремниевой подложки проявляется в данном случае незначительно. Однако от них существенно зависит состояние межфазной границы в структурах SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК. В частности, сопоставление величин  $U_{inv}$  для структур, сформированных на кремнии марки КДБ, показывает, что уменьшение уровня легирования кремния приводит к уменьшению  $U_{inv}$ ; напряжение инверсии меняет знак в том случае, когда пленки АОК сформированы на кремнии марки КЭФ. Значения  $U_{inv}$  структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК зависят и от кристаллографической ориентации подложки: для КДБ-10 (111)  $U_{inv}$  выше, чем для КДБ-10 (100). При этом следует отметить, что большие значения  $U_{inv}$  для всех сформированных структур SiO<sub>2</sub>/Si свидетельствуют о высокой дефектности внутренней межфазной границы. В связи с этим

можно предположить, что на полученные значения  $U_{inv}$  оказывают влияние не только тип основных носителей тока в кремниевой подложке, но и присутствующие в пленках АОК сосредоточенные вблизи границы с кремниевой подложкой нескомпенсированные ионы кремния, дефекты типа „кислородная вакансия“. О влиянии двух последних составляющих на величину  $U_{inv}$  свидетельствует отмеченная выше зависимость этой характеристики структур  $SiO_2/Si$  от кристаллографической ориентации кремниевой подложки. В [10] отмечено, что на кремниевой поверхности с кристаллографической ориентацией (111) плотность связей Si–Si, доступных для участия в процессах термического окисления, выше, чем в случае кристаллографической ориентации (100). Это способствует повышению положительного заряда на внутренней межфазной границе  $SiO_2/Si$ . Можно предположить, что подобное явление возникает и при анодном окислении кремния, но в этом случае процесс образования слоев  $SiO_2$  происходит локально, так как разрыв связей Si–Si возникает при воздействии на кремниевую подложку электрического тока.

Влияние кристаллографической ориентации кремниевой подложки наиболее сильно из всех выше рассмотренных факторов сказывается и на изменении значений напряженности пробоя ( $E_{br}$ ) тонких слоев АОК. Сопоставление величин  $E_{br}$  в сформированных структурах  $SiO_2/Si$  со слоями АОК, приведенных в таблице, показывает, что самую низкую диэлектрическую прочность имеют пленки АОК, сформированные на кремнии марки КДБ-10 (111) (см. таблицу, образец 2). Вследствие этого можно предположить, что в процессе формирования тонких пленок АОК на границе кремний/оксид кремния образуется переходный слой с большим количеством напряженных и оборванных связей Si–Si. В этой дефектной области, вероятно, происходит генерация кислородных вакансий.

Следует отметить, что  $C-U$ -кривые структур  $SiO_2/Si$  с тонкими слоями АОК, регистрируемые при движении в прямом и обратном направлениях по напряжению, имеют узкие гистерезисные петли. Это указывает на небольшую концентрацию подвижных носителей заряда в тонких пленках АОК [11]. Исходя из этого можно предположить, что после синтеза состояние структуры тонких слоев АОК является квазистационарным.

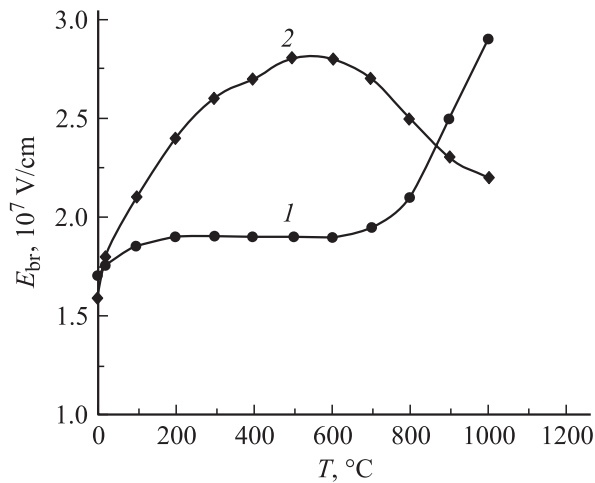
После отжига вид гистерезисных петель  $C-U$ -кривых структур  $SiO_2/Si$  с тонкими слоями АОК, представленных в таблице, существенно не меняется, но они сдвигаются по оси потенциала к нулевому значению, располагаясь, независимо от типа проводимости кремниевых пластин, в положительной области. Это свидетельствует об изменении дефектности межфазной границы АОК/Si. Количественно произошедшее в результате отжига преобразование границы характеризует уменьшение значений  $U_{inv}$  в образцах 1–3 и изменение знака величины  $U_{inv}$  в образце 4 (см. таблицу). Вероятно, при отжиге происходит выравнивание границы раздела АОК/Si. При этом изменились значения толщины пленок АОК ( $d$ ) и величин  $E_{br}$  исследованных структур  $SiO_2/Si$ . Во всех случаях



**Рис. 1.** Влияние температуры отжига структуры  $SiO_2/Si$  в кислородсодержащей среде на толщину слоя АОК (1) и напряжение инверсии (2).

они возросли в результате отжига. Толщины АОК увеличились в  $\sim 1.5$  раза, что указывает на развитие процесса окисления кремния. Этому процессу, по-видимому, способствует образование кислорода из силанольных и силандиольных связей на внешней поверхности АОК в процессе быстрого высокотемпературного воздействия на сформированные структуры  $SiO_2/Si$ .

Для того чтобы в большей степени выявить влияние быстрого отжига на развитие диффузионных процессов в структурах, был проведен отжиг в инертной и кислородсодержащей средах при разных температурах и длительностях термического воздействия. В данном цикле исследований слои АОК формировали на кремниевых подложках марки КДБ-4.5 с кристаллографической ориентацией (100). Изменение толщины оксидных покрытий  $d$  и  $U_{inv}$  в структурах  $SiO_2/Si$  после отжига, проведенного в течение 60 с в кислородсодержащей среде при температурах  $T = 200-1100^\circ C$ , иллюстрирует рис. 1. Для инертной среды зависимость  $d(T)$  не приведена, но она идентична кривой 1, не выявлены и отличия в изменениях соответствующих значений  $U_{inv}$ . Установлено, что, независимо от использованной среды, при температуре выше  $800^\circ C$  наблюдается увеличение толщины пленок АОК (рис. 1, кривая 1). Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что существенное уменьшение заряда на внутренней межфазной границе в системе АОК/Si, т.е. значений  $U_{inv}$  (кривая 2), начинается при  $600^\circ C$ , увеличение толщины (кривая 1) — при  $800^\circ C$ . Из этого следует, что до развития процесса окисления кремния, проявляющегося в увеличении толщины пленок АОК, происходит упорядочение межфазной границы АОК/Si, т.е. процесс окисления начинает развиваться при более низкой температуре отжига и не сопряжен с интенсивным перемещением атомов кремния из подложки в оксидную пленку. Таким образом, изменение диэлектриче-

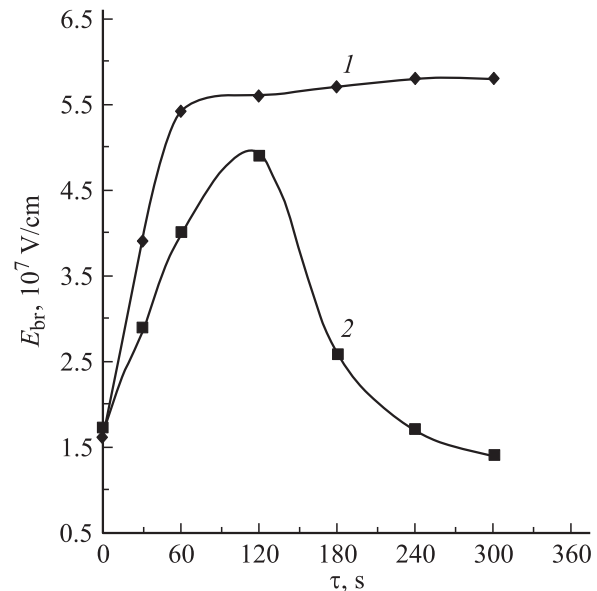


**Рис. 2.** Влияние температуры и среды отжига на напряженность пробоя ( $E_{br}$ ) тонких слоев АОК в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ : 1 — отжиг в кислородсодержащей среде, 2 — отжиг в инертной среде. Длительность отжига — 60 с.

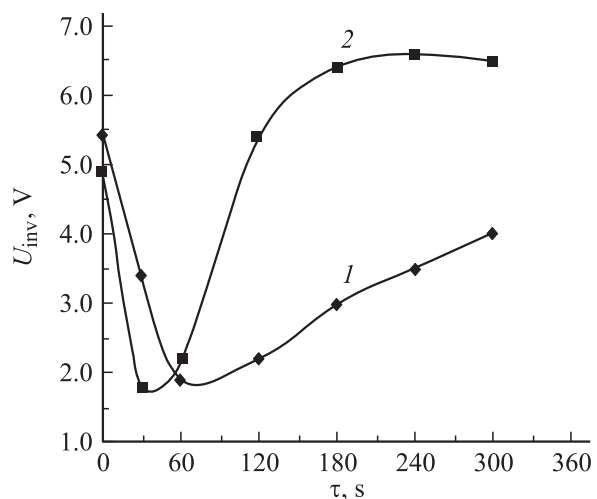
ских характеристик структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с тонкими слоями АОК в начальный момент при высокотемпературном быстром отжиге осуществляется за счет структурных преобразований переходных слоев у границы АОК/Si. Это подтверждают и данные, представленные на рис. 2, которые показывают изменение  $E_{br}$ . Их анализ свидетельствует о том, что при отжиге в кислородсодержащей среде значения  $E_{br}$  сформированных структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с тонкими слоями АОК возрастают при  $T > 800^\circ\text{C}$ , когда начинает увеличиваться толщина пленок оксида кремния (рис. 1, 2, кривые 1). Отжиг в инертной атмосфере приводит к увеличению значений  $E_{br}$  до  $600^\circ\text{C}$ , при последующем возрастании температуры термического воздействия наблюдается последовательное уменьшение  $E_{br}$  (рис. 2, кривая 2). Это, вероятно, обусловлено недостатком кислорода для связывания перемещающихся в объем АОК в процессе высокотемпературного отжига ионов кремния из кремниевой подложки вблизи границы АОК/Si.

Особенности изменения электрофизических характеристик ( $E_{br}$ ,  $U_{inv}$ ) в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с тонкими слоями АОК, подвергнутых высокотемпературному отжигу при  $1000^\circ\text{C}$  (когда достигается минимальное значение  $U_{inv}$ ) в инертной и кислородсодержащей средах, при варьировании длительности термической обработки ( $\tau$ ) показаны на рис. 3, 4. Предельная длительность процесса составляла 300 с, в течение этого времени отжиг не приводит к образованию пленок АОК с толщиной более 17 нм, не меняется и вид гистерезисных петель соответствующих  $C-U$ -кривых. Из анализа этих данных следует, что значения  $U_{inv}$ ,  $E_{br}$  зависят от свойств среды, в которой проводили высокотемпературный отжиг структур, и его длительности. В частности, значения  $E_{br}$  возрастают при отжиге в кислородсодержащей среде в течение 60 с, затем почти не меняются. При отжиге в инертной среде  $E_{br}$  достигает максимума через 120 с

(рис. 3, кривая 2). Соответствующие кривые для  $U_{inv}$  в обоих случаях проходят через минимум (рис. 4). Существенное отличие в виде этих кривых проявляется в том, что при отжиге в инертной среде величина  $U_{inv}$  достигает минимума быстрее — через 30 с. Исходя из изложенного можно предположить, что при быстром отжиге увеличение толщины слоев АОК происходит в результате перемещения атомов кремния из дефектной области кремниевой подложки у границы АОК/Si в объем оксидного покрытия, как это наблюдалось при длительной термообработке анодных пленок  $\text{SiO}_2$  тол-



**Рис. 3.** Влияние длительности отжига и среды на напряженность пробоя ( $E_{br}$ ) тонких слоев АОК в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ : 1 — отжиг в кислородсодержащей среде, 2 — отжиг в инертной среде.



**Рис. 4.** Влияние длительности отжига и среды на напряжение инверсии ( $U_{inv}$ ) структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с тонкими слоями АОК: 1 — отжиг в кислородсодержащей среде, 2 — отжиг в инертной среде.

щиной 100 нм [12]. При протекании этого процесса образующиеся в структуре тонких слоев АОК пограничные анионные кислородные вакансии заполняются ионами кислорода, находящимися на внешней поверхности оксидного покрытия, в том числе и из связей Si–OH или Si–(OH)<sub>2</sub>. Во время отжига при 1000°C и длительности 30–60 с, вероятно, происходит разрушение присутствующих на внешней поверхности АОК связей Si–OH или Si–(OH)<sub>2</sub>, что способствует образованию активных ионов кислорода, участвующих в структурной перестройке кремнекислородного каркаса тонкого анодного оксидного слоя.

Таким образом, при быстром высокотемпературном отжиге структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями АОК наблюдается увеличение толщины оксидного покрытия почти в ~ 1.5 раза. Это обусловлено неоднородным распределением ионов кислорода и кремния в тонких слоях АОК по их сечению и дефектным состоянием границы АОК/Si.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что тонкие пленки анодного оксида кремния, формируемые на полупроводниковом кремнии, не обогащены подвижными носителями заряда, но имеют дефектную границу раздела с кремнием. На зарядовое состояние межфазной границы оксид кремния/кремний большое влияние оказывают уровень и тип легирования кремниевой подложки, ее кристаллографическая ориентация. В частности, на кремнии с кристаллографической ориентацией (111) сформированные тонкие пленки анодного оксида кремния имеют наиболее дефектную границу раздела. В результате высокотемпературного отжига в инертной среде при 1000°C в течение 60 с толщина слоев анодного оксида кремния увеличивается в ~ 1.5 раза, т. е. даже при быстром отжиге происходит дополнительное окисление кремниевой основы.

Установлено, что этот процесс начинает развиваться при температуре 800°C и почти не зависит от окисляющей способности использованной среды. На основании этого сделан вывод, что его развитию способствует наличие переходного слоя на границе анодный оксид кремния/кремний, имеющей большое количество напряженных и оборванных связей Si–Si. Это инициирует при быстром отжиге структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния перестройку кремнекислородного каркаса оксидного покрытия. Образующиеся при этом на межфазной границе анионные кислородные вакансии, вероятно, заполняются ионами кислорода, образующимися при термической диссоциации связей Si–OH или Si–(OH)<sub>2</sub>, находящимися на внешней поверхности слоев анодного оксида кремния. Все это в целом улучшает диэлектрические характеристики структур SiO<sub>2</sub>/Si с тонкими слоями анодного оксида кремния, что позволяет их рассматривать как перспективные для использования в нанoeлектронике.

#### Список литературы

- [1] R.C. Merkle. IEEE Spectrum, **38** (1), 19 (2001).
- [2] T. Skotnicki. C.R. Acad. Sci. Ser. 4, **1**, 885 (2000).
- [3] R. Compano, A. Hullmann. Nanotechnology, **13**, 243 (2002).
- [4] W.Y. Gross, D. Uasileska, D.K. Ferry. J. Appl. Phys., **91**, 3737 (2002).
- [5] E. Maranda, Y. Sune, X. Oriols. J. Non-Cryst. Sol., **280** (1–3), 132 (2001).
- [6] И.Л. Баранов, Л.С. Становая, Л.В. Табулина, Т.Г. Русальская. Электрохимия, **40**, 228 (2004).
- [7] P. Roy, D.G. AmitaUa, D.G. Nandita. IEEE Electron. Dev. Lett., **23**, 707 (2002).
- [8] И.Л. Баранов, Л.С. Становая. Электрохимия, **23**, 890 (1987).
- [9] В.Ю. Киреев, А.С. Цимбалов. Микроэлектроника, **30**, 266 (2001).
- [10] А.И. Гурский, Н.В. Румак, В.В. Куксо. *Зарядовые свойства МОП-структур* (Минск, Наука и техника, 1980) гл. 1, с. 29.
- [11] А.И. Беляева, А.А. Галуза, С.И. Коломиец. ФТП, **38**, 1050 (2004).
- [12] И.Л. Баранов, Л.С. Становая, С.Д. Степанищев, Г.В. Литвинович. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **25**, 406 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

#### The influence of rapid annealing on electrophysical properties of structures SiO<sub>2</sub>/Si with thin layers of anodic silicon oxide

I.L. Baranov, L.V. Tabulina, L.S. Stanovaya, T.G. Rusalskaya

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

**Abstract** Features of influence of rapid annealing on electrophysical properties of structures SiO<sub>2</sub>/Si thin layers of anodic silicon oxide (with dielectric layers thickness ~ 10 nm) fabricated on monocrystalline silicon substrates have been investigated depending on semiconductor properties of a silicon basis, duration, temperature and the environment of thermal influence. Optimum duration of high-temperature annealing of these structures in an inert atmosphere for their use in nanosize MOS-structures IC technology have been determined.