

О.А. Кулініч, М.А. Глауберман

Дослідження приповерхневих шарів кремнію при його окисленні

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, навчально-науковий виробничий центр
Україна, 65063, м.Одеса, вул. Маршала Говорова, 4, E-mail: eltech@elaninet.com

В роботі наведені результати досліджень приповерхневих областей кремнію при його окисненні. Виявлено, що ці області складаються із сильно разупорядкованого кремнію, який проявляє деякі діелектричні властивості, та шарів кристалового кремнію з дислокаційними сітками, що закінчуються на межі цих шарів. Товщина шарів сильно разупорядкованого кремнію пропорційна товщині шарів термічно отриманого оксиду. Виявлено, що основною домішкою в приповерхневих областях є кисень, який виявляючи пасивуючі та електричні властивості, впливає на зарядовий стан цієї області.

Ключові слова: кремній, оксид, окислення, кисень, дислокації.

Стаття поступила до редакції 21.08.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Вступ

Актуальність даної роботи визначається можливим впливом перехідних шарів кремнію на межі розподілу оксид кремнію-кремній ($\text{SiO}_2 - \text{Si}$) на параметри приладів, які виготовлені з застосуванням цих структур. Якщо структура та домішковий стан межі розподілу доволі відомо завдяки роботам [1,2,3], проте, а ні структура, а ні домішковий склад приповерхневого шару Si з достатньою імовірністю досі не встановлено. Достовірно встановлено тільки, що в приповерхневих шарах кремнію знаходяться енергетичні рівні, щільність зарядів в яких більша 10^{19} електрон/см³. Вони беруть участь в процесі накопичення індукційованого іонізуючим випромінюванням заряду [4,5].

Метою роботи є встановлення структурних та електрофізичних властивостей шарів кремнію на межі розподілу $\text{SiO}_2 - \text{Si}$; визначення можливого впливу сторонніх домішок (кисню і т.д.) на властивості досліджуваних шарів кремнію; вивчення можливого впливу цих шарів на параметри приладів, сформованих на основі $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ структур.

Об'єкт дослідження: вивчалися структури $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, сформовані методом термічного окиснення пластин кремнію КДБ – 10 (100) в атмосфері сухого кисню при температурі біля 1150°C . Товщини шарів SiO_2 становили від 0,1 до 1,5 мкм. Ці шари витравлювалися у розчині HF, при цьому розтравлення поверхні кремнію не мало місця.

Методи дослідження та обладнання: поверхня кремнію досліджувалась за допомогою металографічного мікроскопу MMP – 2P, електронного скануючого мікроскопу “Cam-Scan” з

рентгенівським мікроаналізатором “Link – 860”, та за допомогою Оже-спектрометра LAS – 3000 (діаметр пучка – 5 мкм). З метою виявлення структурних дефектів, на поверхні кремнію проводилось пошарове зтравлювання поверхні кремнію травником Секко з попередньою обробкою в суміші Каро та перекисно-аміачному розчині [6,7].

I. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено типове зображення поверхні кремнію після зняття шару SiO_2 та обробки травником Секко протягом 5 хвилин, отримане за допомогою мікроскопу MMP – 2P. Добре видно, що типові ямки травлення, які характерні для дислокацій та окиснених дефектів пакування, відсутні. Наявні на поверхні Si ямки, напевно, пов'язані з витравлюванням осередків SiO_2 , які виникають при прискореній термодифузії кисню вздовж структурних дефектів кремнію. Спроби отримати зображення поверхні Si за допомогою електронного мікроскопу “Cam – Scan” виявились невдалими. Це пов'язано з тим, що при опромінюванні пучком електронів поверхня кремнію сильно заряджувалась і не було змоги отримати пучок відбитих електронів. Вище викладене свідчить, що досліджувані шари кремнію знаходяться у сильно розупорядкованому стані, який близький до дрібноблокової або аморфної структури, та проявляють деякі діелектричні властивості. При подальшому травленні поверхні кремнію (до 10 хвилин) травником Секко були виявлені дислокаційні сітки, які склались з 60° та

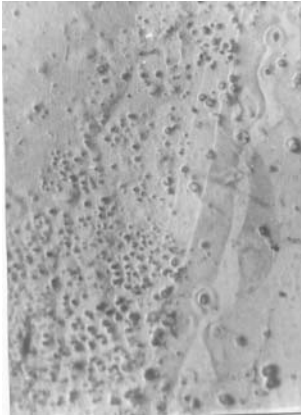


Рис. 1. Зображення поверхні кремнію після зняття шару SiO_2 та обробки травником Секко протягом 5 хвилин (видимі ямки відповідають витравленим областям SiO_2).

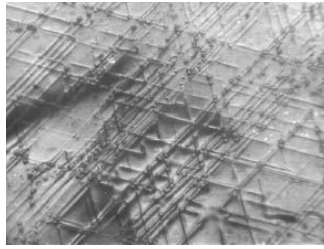


Рис. 2. Зображення поверхні кремнію після зняття SiO_2 та обробки травником Секко протягом 10 хвилин (дислокаційні сітки).

часткових дислокацій, які були декоровані киснем та оксидами типу SiO_x (рис. 2). Виникаючі типові структурні дефекти свідчать про появу нормальної кристалічної структури Si . При травленні більш ніж 12 хвилин дислокаційні сітки зникали, а замість них проявлялися окремі дислокації та лінії сковзання (рис. 3).

З метою визначення механізму виникнення дислокаційних сіток та товщини перехідних розупорядкованих шарів Si були зроблені сколи вихідних пластин кремнію. На рис. 4 наведено електронне зображення сколу пластин кремнію, отримане за допомогою мікроскопу “Cam – Scan” під кутом 57° . Добре видно, що кремній являє собою шарувату структуру, товщина шарів якої складає від

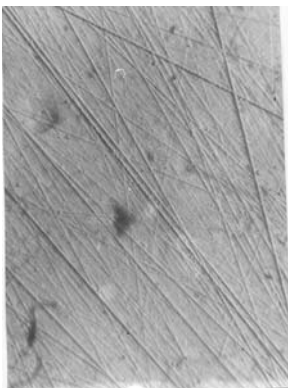


Рис. 3. Зображення поверхні кремнію після зняття SiO_2 та обробки травником Секко протягом 12 хвилин (окремі дислокації та лінії ковзання).

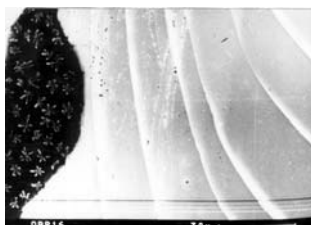


Рис. 4. Електронне зображення сколу вихідного кремнію (добре спостерігається шарувата структура).

5 до 10 мкм. Беручи до уваги, що швидкість травлення у травнику Секко становить біля 3 мкм/хв (для 5 та 10 хвилин відповідно – 15 мкм і 30 мкм), можна стверджувати, що дислокаційні сітки виникають не на межі шарів кремнію, а на межі розупорядкованого шару Si - кристалічний упорядкований кремній. Нижня межа дислокаційних сіток простягається, як нам здається, до найближчої границі шарів.

На рис. 5 наведена схема утворення розупорядкованого перехідного шару Si на межі $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Тут утворюються термомеханічні напруги, величина яких перебільшує поріг пластичної течії для кремнію. Внаслідок цього, кристалічна структура кремнію руйнується, якщо не повністю, то хоча б до рівня мілкоблочної структури. Утворена структура внаслідок присутності великої кількості рівнів захоплення носіїв заряду має діелектричні властивості, що і спостерігається в експерименті. Добре відомо, що рівень механічних напруг від межі SiO_2 і Si в глиб кремнію зменшується пропорційно $1/r$. Таким чином, при зміщенні від межі розділу вглиб кремнію на певному рівні виникає ситуація, коли механічної напруги та деформацій недостатньо для утворення сильно розупорядкованої структури, але достатньо для виникнення дислокаційної структури у вигляді дислокаційних сіток (область на межі 2-3). Отже, механічна напруга на межі 2-3 релаксує з утворенням дислокаційних сіток в області кристалічного кремнію (область 3-3'). Дислокаційні сітки, що утворились, розміщені в області 3-3' закінчуються на найближчій межі двох шарів кремнію. Травлення області 4 кремнію відбувається в звичайному режимі, при цьому спостерігаються окремі дислокації та лінії ковзання. Було відзначено, що із збільшенням товщини шарів оксиду товщина перехідної області 2 також збільшується, що можна пояснити збільшенням величини механічних напруг на межі $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ (межа областей 3 – 2). Рентгенівський та Оже – спектральний аналізи поверхні кремнію після зняття шару SiO_2 показали наявність атомів кисню, концентрація яких сягала 6,6 атомних відсотків (таблиця). При цьому не було виявлено сполук, що містять водень типу H_2O , OH^- та т.д. Пошаровий аналіз показав, що атоми кисню розміщувались переважно в перехідній області 2 кремнію. Можна допустити, що виявлений кисень знаходиться в електрично активному стані, оскільки температура окиснення становила біля 1150°C [8]. Таким чином, кисень не тільки пасивує дефекти атомів домішок і рекомбінаційні центри на межах блоків, а створює на межах блоків кремнію енергетичні центри у вигляді комплексів кисень – вакансія і заміщеного кисню. Отже, перехідна область на поверхні окисненого кремнію складається з сильно розупорядкованого кремнію та дислокаційних сіток і містить перевищену щільність кисню. У сильно розупорядкованому кремнію присутня велика густина рекомбінаційних центрів, а сам кремній, можливо, складається із атомів Si^{3+} [9]. При опромінюванні структур $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ іонізуючим випромінюванням (рентгенівським, γ –

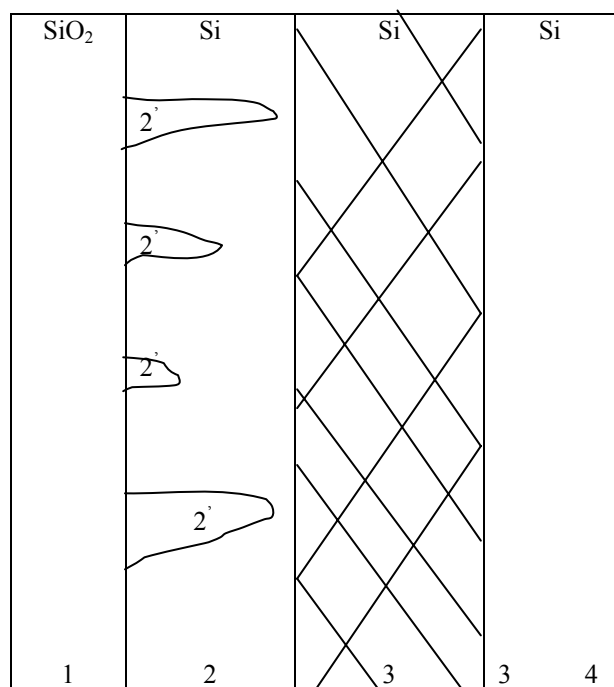


Рис. 5. Діаграма структури $\text{SiO}_2\text{-Si}$

- 1 – шар SiO_2 ;
- 2 – перехідний шар сильно розупорядкованого кремнію;
- 2' – область SiO_2 , яка проникла в шар 2;
- 3 – область залягання дислокаційних сіток;
- 3' – нижня межа залягання дислокаційних сіток (межа шарів кремнію);
- 4 – область кремнію, яка вільна від дислокаційних

сіток.

випромінюванням, нейтронами) ці центри служать центрами захоплення електронів в забороненій зоні кремнію, що еквівалентно утворенню позитивного заряду, який складається із позитивно заряджених атомів. Присутність сильно розупорядкованого кремнію в області просторового заряду МОН – приладів приводить до зменшення часу життя та часу вільного пробігу носіїв заряду та, як наслідок, до зниження провідності каналу. Наявність кисню у цій області з одного боку приводить до пасивації рекомбінаційних центрів на межах блоків, з другого, оскільки він знаходиться в електрично активному стані, утворює додаткові енергетичні рівні. Залишається відкритим питання про механізм взаємодії кисню з рекомбінаційними центрами. Відомо лише, що кисень скупчується в районах меж блоків, причому концентрація кисню перевищує концентрацію центрів рекомбінації.

Кулініч О.А. – канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник Навчально-науково-виробничого центру;
Глауберман М.А. – канд. фіз.-мат. наук, директор Навчально-науково-виробничого центру.

- [1] О.В. Романов, И.А. Котов // *ФТП* **30**(4).С.707-711 (1996).
- [2] J. Petr // *Phys. Status Solidi*.93(2).p.p.711-716(1986).
- [3] О.А. Кулинич, М.А. Глауберман, Н.Н. Садова // *Изв. Вузов. Физика*. **10**. С. 63-66 (2003).
- [4] А.А. Гузев, Г.А. Курьшев, С.П. Саница // *ФТП* **4**(7). С.1456-1461 (1970).
- [5] М.А. Глауберман, О.А. Кулинич, Н.Н. Садова // *Фотоэлектроника* **11**. С. 106-108 (2002).
- [6] F. Secco d'Agarona // *J.Electrochem.Soc.* **119**. P.948-952 (1972).
- [7] О.А. Кулинич, А.А. Лисовская, Н.Н. Садова // *УФЖ* **35**(11). С.1691-1695 (1990).
- [8] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*. М. Мир (1984).
- [9] Б.П. Коман // *УФЖ* **45**(12). С.1440-144 (2000).

О.А. Kulinich, М.А. Glauberman

Investigation of oxidation silicon's subsurface layers

*Training,Scientific-Investigation and Production Center at Mechnikov Odessa National University
 4 Marshala Govorova Str., Odessa 65063, Ukraine, E-mail: eltech@elaninet.com*

In this work results investigation of oxidation silicon's subsurface layers are showing. This layers consist of strong breaking silicon which have some dielectric properties and silicon crystal layers with dislocation's nets and finished within the limits of layers of silicon. Thickness of strong breaking silicon layers are proportional of oxide silicon thickness used thermal layers. Main admixture of the silicon's subsurface layers is oxygen which have passivity and electric properties and have an influence on charge state of this layers.