

В.А. Сминтина, І.Р. Яцунський, О.А. Кулініч, М.А. Глауберман

Порівняльний аналіз механізмів дефектоутворення в кремнії при іонному легуванні та оксидуванні

*Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Навчально-науковий виробничий центр,
вул. Маршала Говорова 4, м. Одеса, Україна, E-mail: yatsunskiy@gmail.com*

У даній роботі на основі використання сучасних методів дослідження в комбінації з методами хімічного виборчого травлення, вивчалася структура приповерхніх шарів кремнію після оксидування й іонного легування і проведено порівняльний аналіз механізмів дефектоутворення при цих процесах.

Ключові слова: кремній, оксидування, іонне легування, дефекти.

Стаття постуила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Кремній як основний матеріал при виробництві елементної бази електронної техніки продовжує відігравати провідну роль у сучасній мікроелектроніці й на думку провідних фахівців буде залишатися на провідних позиціях ще мінімум 100 років [1]. Вивченню механізмів дефектоутворення в кремнії в процесі різних технологічних обробок, таких як оксидування, легування, металізація присвячене велику кількість теоретичних і практичних робіт [2,3]. Теоретичні моделі в основному виходять із термодинамічного аналізу системи, але не враховують того, що у вихідному кремнії вже присутні як точкові, так і структурні дефекти, здатні брати участь у генерації нових дефектів у кремнії [4,5]. Як показують останні експериментальні дослідження в процесі іонної імплантації бору в приповерхньому шарі кремнію відбуваються структурні зміни, пов'язані з утворенням скупчення вакансій і межвузельних атомів [6]. В інших роботах говориться про більш складні поліморфні перетворення, викликані утворенням дефектів пакування [7]. Більшість авторів сходяться в тому, що при окисненні кремнію в приповерхній області кремнію – діоксид кремнію, утворюється шарова структура, що складається з блокового й недоокисненого кремнію [8]. Однак, дотепер чітко не виявлені фізичні, топографічні параметри й структура даних шарів.

У даній роботі на основі використання сучасних методів дослідження в комбінації з методами хімічного виборчого травлення, вивчалася структура приповерхніх шарів кремнію після оксидування й іонного легування і проведено порівняльний аналіз

механізмів дефектоутворення при цих процесах.

I. Досліджувані матеріали, методи дослідження й обладнання.

Вивчався процес дефектоутворення, що відбувається при оксидуванні пластин монокристалічного високоомного кремнію ($\rho = 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Температура окиснення становила 1150°C , товщина оксиду кремнію становила порядку 1 мкм. Контроль товщини оксиду проводився за часом окиснення й еліпсометрическим методом. Іонне легування проводили на пластинах монокристалічного високоомного кремнію ($\rho = 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Величина потоку іонів бору становила порядку 10^{12} см^{-2} . Температура розгонки становила 600°C . Контроль профілю розподілу легуючої домішки здійснювали за допомогою методу виміру зворотної вольт - фарадной характеристики. Для виявлення дефектів на поверхні кремнію після окиснення й іонного легування, проводилася шарова обробка поверхні пластин хімічними вибірковими травниками (ВТ) Сиртля (поверхня 111) и Секко (поверхня 100) (швидкість травлення порядку (2-3) мкм/хв) с попередньою обробкою в сполуках Каро й перекисноаміачном розчинах [9]. Така попередня обробка дозволяла підвищити виявляючу здатність виборчих травників.

Для вивчення структури і домішкового складу приповерхньої області кремнію використовувалися наступні методи й обладнання:

– електронна скануюча мікроскопія (РЕМП), електронний скануючий мікроскоп - аналізатор `Cam Scan`-4 D с системою енергетичного дисперсійного

аналізатора `Link- 860` (з використанням програми «Zaf», чутливість приладу складала 0,01% за масою, діаметр пучка – от $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м).

– ОЖЭ – електронна спектроскопія (ЕОС), спектрометр LAS-3000 фірми `Riber` (просторова роздільна здатність – 3 мкм енергетичне здатність аналізатора – 0,3 %);

– вторинна іонна мас- спектрометрія (ВІМС), аналізатор `Cameca- 3F`;

– оптичні методи досліджень за допомогою металографічного мікроскопа ММР-2Р;

– рентгенівський метод двукристалльної спектрометрії, ДРОН -2. Використовувався кремнієвий монохроматор, CuK. Напруга була 16 кВ, струм 2 мА;

– метод виміру зворотної вольт – фарадній характеристики за допомогою спеціально розробленого характерографа з комп'ютерною обробкою інформації.

Методологія експерименту полягала в наступному. Після видалення за допомогою плавикової кислоти з поверхні кремнію оксидної плівки знімалися і аналізувалися рентгенівський спектр, спектр ВІМС і Оже – електронний спектр. Далі пластини кремнію обробляли в попередніх розчинах і хімічних виборчих травниках і в місцях знаходження дефектів проводили повторний вимір спектрів перерахованим вище методами [10].

II. Основна частина.

На рис. 1 показаний розподіл легуючої домішки (бору) по глибині пластини після іонного легування, отримане за допомогою методу виміру зворотних вольт-фарадних характеристик. Виявлене, що розподіл концентрації легуючої домішки по глибині пластини має плавний характер із двома максимумами: на поверхні пластини й на деякій глибині. Виникнення максимуму на поверхні

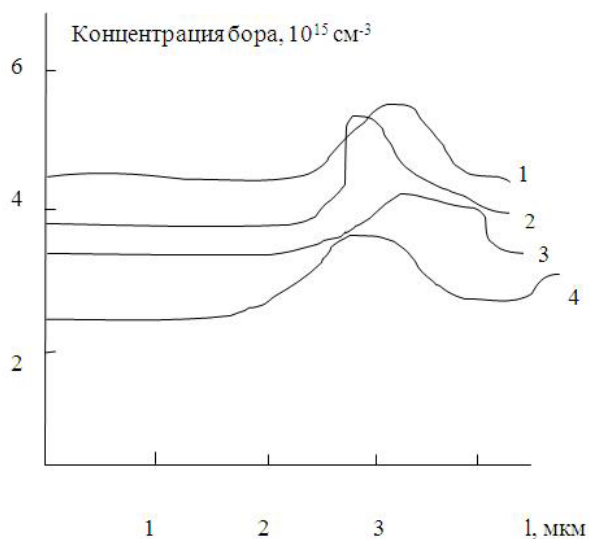


Рис. 1. Розподіл концентрації легуючої домішки (бору) по глибині пластини високоомного кремнію.

пов'язане з тим, що після температурної розгонки на поверхні залишаються іони легуючої домішки, що перевищує середню концентрацію. Виникнення другого максимуму можна пояснити в рамках теорії тунелювання, у відповідності якої іони домішки, внаслідок взаємодії з фононами кристалічної ґратки, втрачає свою енергію, що й приводить до скупчення іонів на деякій відстані від поверхні.

Проведений пошаровий аналіз за допомогою методу виборчого травлення пластин кремнію після процесів іонного легування показав, що основним видом дефектів безпосередньо на поверхні пластин є сильно розупорядкований кремній і дислокаційні сітки, що залягають на деякій відстані від поверхні кремнію і складаються, в основному, з 60- градусних дислокацій (рис.2). За допомогою методу ВІМС з'ясовано, що дислокаційні сітки розташовуються в областях максимуму щільності легуючої домішки, тобто, в місцях максимальних значень механічного деформаційного потенціалу. Накопичуючись у цих областях, атоми домішки займають положення у вузлах і міжвузлях, що відповідно до закону Вегарда викликає появу відносних деформацій $\epsilon = \omega \cdot C$, де ω – постійна Вегарда, C – концентрація легуючої домішки (в атомних долях чи в відсотках) [9]. Щільність дислокацій, відповідно до аналізу картини дефектів у зразках легуваних бором кремнію, становила до 10^8 м⁻². У деяких випадках, коли рівень механічних напруг значно перевищував поріг пластичного течії кремнію, спостерігалася появи сильно розупорядкованного кремнію безпосередньо в місцях максимуму концентрації легуючої домішки на значних відстанях від поверхні кремнієвої пластини.

Процес окиснення поверхні кремнію супроводжується високотемпературною дифузією кисню з наступним утворенням оксиду кремнію, а процес дефектоутворення відбувається у два етапи, що збігається із процесом дефектоутворення при іоннім легуванні, коли дефектоутворення відбувається в процесі заперегону і розгону легуючої домішки. Перший етап процесу дефектоутворення при окисненні пластин відбувається до моменту утворення оксиду кремнію, другий етап – після

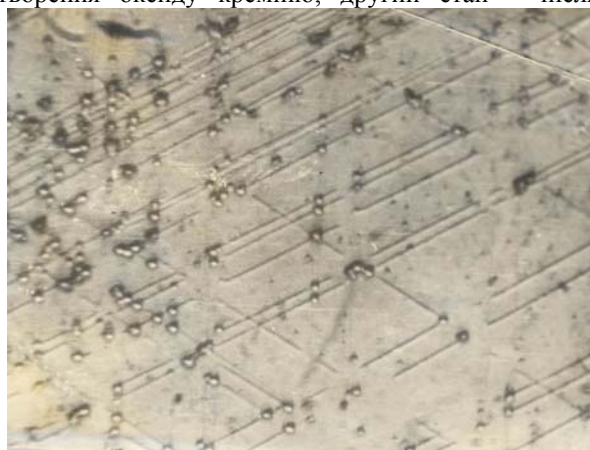


Рис. 2. Електронне зображення дислокаційних сіток в кремнії після іонного легування (глибина розташування сіток 5 мкм від поверхні кремнію).

утворення оксиду кремнію. Установлено, що перехідний шар кремнію під оксидом має шарову структуру й складається із сильно разупорядкованого недоокисненого кремнію й кремнію, що містить дислокаційні сітки (рис. 3). Між сильно разупорядкованим кремнієм і кремнієм, що містять дислокаційні сітки, існує стрибок щільності рівнів захоплення носіїв зарядів, що можна пояснити різницею в рівні механічних напруг і деформацій, що відбуваються внаслідок процесу прискореної дифузії кисню уздовж структурних вихідних дефектів.

Щільність дислокацій у дислокаційних сітках визначається рівнем механічних пластичних напруг, що залежать від параметрів високотемпературної дифузії кисню, параметрів оксиду кремнію, що утворювався, й кремнію, товщини оксиду, концентрації структурних дефектів у вихідному кремнії й досягала значень 10^{10} м^{-2} , що на кілька порядків більше, чим при іоннім легуванні. За допомогою ОЖЕ – електронного аналізу встановлено, що концентрація домішкового кисню була максимальна на межі оксид кремнію – кремній і зменшувалась вглиб кремнію. Щільність дислокацій і відповідно період дислокаційної сітки змінювалися залежно від відстані до поверхні кремній – оксид кремнію. Дані залежності періоду дислокаційних сіток від глибини їх залягання дозволяє розрахувати деякі параметри оксидування, такі як, критичну концентрацію атомів кисню, що викликає, відповідно до закону Вегарда, напруги пластичної течії, коефіцієнт дифузії кисню при переміщенні уздовж структурних дефектів і коефіцієнт Вегарда для кисню в кремнії.

На основі розробленої топологічної моделі приповерхньої області кремнію в структурах оксид кремнію - кремній можна визначити відносну результуючу деформацію як [10]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (1)$$

де ε_1 - відносна деформація, викликана киснем ε_2 – відносна деформація на границях розділу, викликана

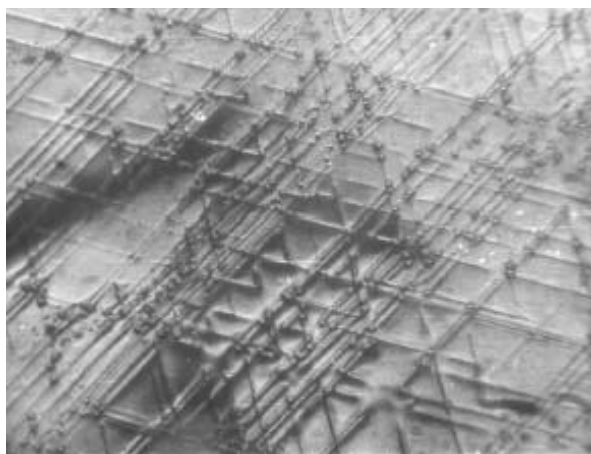


Рис. 3. Електронне зображення дислокаційних сіток в кремнії після високотемпературного оксидування (глибина розташування сіток 8мкм від межі розподілу оксид кремнію - кремній).

різницею електрофізичних і термічних коефіцієнтів. Розрахунок значень відносних деформацій на границях розділу оксид кремній – кремній і оксид кремнію - разупорядкований кремній з урахуванням коефіцієнтів термічного розширення $\alpha_1=0,3 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ (кремній), $\alpha_2=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ (оксид), $\alpha_3=7,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ (разупорядкований кремній) давав значення $\varepsilon_2 = 0,58\%$ (разупорядкований кремній – кремній), $\varepsilon_2 = 0,8\%$ (оксид кремнію – разупорядкований кремній).

Внесок атомів кисню на величину відносної деформації оцінювався в такий спосіб. Вивчаючи картину дислокаційних сіток, отриману за допомогою електронного мікроскопа на різних глибинах, визначалися середні значення періоду дислокаційних сіток D. Згідно з виразом для відносної деформації для дислокаційних сіток [11]

$$\varepsilon = \frac{|b|}{D} k, \quad (2)$$

де $|b|$ – проекція модуля вектора Бюргерса на направлення дислокації, $k=0,5$ (для 60° дислокацій). Розрахуємо величину внеску атомів кисню в процес утворення механічних напруг, деформацій і структурних дефектів у вигляді дислокаційних сіток. Відносну деформацію, пов'язану з киснем, можна розрахувати у відповідності з законом Вегарда[9]

$$\varepsilon_1 = \omega C, \quad (3)$$

На підставі виразів (1),(2) і (3) можна визначити коефіцієнт Вегарда для атомів кисню в кремнії ($\omega=10^{-5}$, якщо концентрація C вимірюється в атомних відсотках), при цьому, значення концентрації атомів кисню в досліджуваній області кремнію з дислокаційними сітками, розрахована відповідно до виразу

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right), \quad (4)$$

де x - відстань від геометричної межі оксид кремнію - кремній до дислокаційної сітки,

$D_0 = D^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{dif}}}{kT}\right)$ – коефіцієнт дифузії, E_{dif} – енергія активації дифузії, T – температура, становила приблизно 6%, що давало значення відносної деформації порядку $6 \cdot 10^{-5}$ чи 0,006 %. Це значення на порядок менше, чим величини відносної деформації, при яких настає пластична течія кремнію. Якщо зрівняти це значення з величиною відносної деформації, що враховує відмінності в електрофізичних і температурних коефіцієнтах ($\varepsilon_2 = 0,58\%$), то внеском атомів кисню у величину результуючої відносної деформації, можна було б знехотити. Однак, треба пам'ятати, що при розрахунку відносної концентрації відповідно до закону Вегарда під поняттям «концентрація» треба розуміти середню по об'єму концентрацію домішок. У реальному випадку, локальна концентрація домішок, що значно перевищує середню концентрацію, може викликати появи механічних напруги й деформацій, що значно перевищують поріг пластичної течії й визвати появу дефектів. При цьому, атоми домішок рівномірно розподіляються близько ядер структурних дефектів, що

утворювалися, створюючи напруги й деформації далекі від пластичних значень, що й зафіксоване в цьому випадку.

Вивчаючи картину дефектоутворення при іоннім легуванні (рис. 2) можна розрахувати аналогічні параметри для бору в кремнії, так, наприклад, значення коефіцієнта Вегарда для бору в кремнії становило значення $(2 - 5) \cdot 10^{-3}$, що добре збіглося з табличним значенням.

Висновки.

Таким чином, згідно основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Джерелом структурних дефектів при окисненні й іоннім легуванні кремнію служать пластичні механічні напруги, величина яких залежить від параметрів високотемпературної дифузії домішок(домішки кисню, що легує),також, від параметрів оксиду кремнію й кремнію (для процесу окиснення) і наявності вихідних дефектів;

2. Процес утворення дефектів як у випадку окиснення, так і у випадку іонного легування проходить у два етапи: при окисненні дефекти утворюються як до так і після утворення оксиду кремнію, при іоннім легуванні дефекти утворюються як при загонці, так і розгонці легуючої домішки. Однак, при іоннім легуванні не відбувається

утворення інших з'єднань;

3. При спостереженні картини дефектів у кремнії при оксидуванні й іоннім легуванні, можна зробити висновок, що при окисненні спостерігається поява більших напруг і деформацій, що пов'язане з більшою концентрацією домішки, що дифундує(кисню) і більших температур, чим у випадку іонного легування.

4. Дефекти у вихідному кремнії служать каналами для прискореної дифузії домішок, що підвищує рівень механічних напруг і деформацій за основним фронтом дифузії.

5. Вивчаючи картини дефектоутворення при іоннім легуванні й оксидуванні можна розрахувати параметри процесу дифузії (концентрацію домішок, величини деформації) і дифундуючих атомів (коефіцієнт Вегарда для домішок у кремнії)

Сминтина В.А. – доктор фіз.-мат. наук, професор, академік, ректор ОНУ ім. І.І. Мечникова,
Яцунський І.Р. – аспірант фізичного факультету ОНУ,

Кулініч О.А. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник Навчально-науково-виробничого центру при ОНУ,

Глауберман М.А. – кандидат фіз.-мат. наук, директор ННВЦ при ОНУ.

- [1] T Hideki. Present status and Prospekt of Si Wafer for Ultra large Scale Integration // *Japanese journal of Applied Physics*, **43**(7A), pp. 4055-4067 (2004).
- [2] К.В. Понамарев, П.А. Коржавый, Ю.Х. Вехилов. Теоретический анализ распределения примеси в кремнии // *ФТТ*, **39**(8) (1997).
- [3] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова. Влияние типа и концентрации легирующей примеси на динамику изменения микротвердости кремния // *ФТТ*, **50**(1) (2008).
- [4] В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, А.В. Панин. Природа локализации пластической деформации твердых тел // *ЖТФ*, **77**(8) (2007).
- [5] А.П. Петраков, Н.А. Тихонов, С.В. Шилов. Анализ структурных нарушений имплантированных бором монокристаллов кремния по результатам рентгеновской спектроскопии // *ЖТФ*, **68**(6).
- [6] A. Marshall, A. Szimanski, L. Shluger. Atomic and ionic process of silicon oxidation // *Physical Review B*, **63**(241304(R)), (2001).
- [7] В.А. Смынтина, О.А. Кулинич, М.А. Глауберман, Э.Т. Роговская, Г.Г. Чемересюк, И.Р. Яцунский, О.В. Свиридова. Влияние дефектов на распределение концентрации легирующей примеси по пластине монокристаллического кремния // *Сенсор* (3).с.19-23 (2006).
- [8] О.А. Кулинич, А.А. Лисовская, Н.Н. Садова. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // *УФЖ*, **35**(11), сс.1691-1695 (1990).
- [9] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*. М.Мир,471 с. (1984).
- [10] В.А. Смынтина, О.А. Кулинич, М.А. Глауберман, Э.Т. Роговская, Г.Г. Чемересюк, И.Р. Яцунский. Метод определения параметров процесса окисления основанный на изучении картины дефектообразования в кремниевых инверсионных МОП-структурах // *Материалы конференции, 17-международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии, 10-14 сентября 2007г.*, сс. 556-557 (2007).
- [11] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках*. Мир, М. 464 с. (2000).

V.A. Smyntyna, I.R. Yatsunskiy, O.A. Kulinich, M.A. Glauberman

The Comparative Analysis of Defect Formation Way in the Silicon Intraprocess of Ion-Implantation Doping and Oxidation

*Training, Scientific-Investigation and Production Center at Mechnikov Odessa National University,
4 Marshala Govorova str., Odessa, Ukraine, e-mail: yatsunskiy@gmail.com*

The near-surface silicon layers after ion-implantation doping and oxidation intraprocess with used modern method of research are investigated. It is shown the comparative analyses of defect formation in these layers.

Key words: silicon, oxidation, ion-implantation doping, defects.