

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В СУБМИКРОННЫХ СЛОЯХ SiO₂ НА Si

Ю. В. Горелкинский, Н. Н. Невинный, Е. А. Люц

Физико-технический институт Академии наук Казахстана, 480082, Алматы, Казахстан
(Получена 17 марта 1993 г. Принята к печати 4 июня 1993 г.)

Исследовалась диффузия водородсодержащих фракций при $T = 300 \div 470$ °С в субмикронных пленках SiO₂, термически выращенных на Si. Концентрация водорода и его пространственное распределение определялись по сигналу ЭПР от атомарного водорода, возникающего в SiO₂ в результате радиолиза водородсодержащих комплексов во время облучения электронами ($E = 0.5 \div 8$ кэВ) при 77 К.

Показано, что существуют как минимум два различных связанных состояния водорода в SiO₂ пленках, дающих при радиолизе атомарный водород, причем одно из этих состояний допускает миграцию водорода уже при комнатных температурах.

Определены диффузионные параметры процесса проникновения водорода (дейтерия) в SiO₂ из водных растворов или паров воды. Энергия активации составляет $E = (0.76 \pm 0.02)$ эВ, предэкспоненциальные факторы $D_0 \approx (10^{-6} \div 10^{-4})$ см²/с зависят от способа выращивания пленок.

Обнаружен эффект выхода «технологического» водорода из SiO₂ пленок при электронном облучении SiO₂/Si структур при комнатных температурах.

Исследования путей проникновения и механизмов миграции примесей в SiO₂/Si структурах интересны с точки зрения поиска способов повышения надежности и улучшения электрических характеристик МОП структур и приборов на их основе. Среди различных примесей в SiO₂ пленках на Si только молекулярный (H₂), атомарный водород (H⁰) и, возможно, OH способны в течение короткого времени (1000 с) диффундировать через пленку толщиной 0.1 мкм при комнатной температуре [1]. Известны также высокая химическая активность водородсодержащих комплексов и их высокая концентрация в термически выращенных пленках SiO₂ на Si — от 10^{17} см⁻³ (для SiO₂, выращенной в атмосфере сухого кислорода) до $5 \cdot 10^{20}$ (в пленках, выращенных в присутствии паров воды под давлением) [1, 2]. Водород заметно влияет на формирование электрофизических свойств SiO₂, как в процессе их выращивания, так и при разнообразных термических или радиационных воздействиях. Он может способствовать генерации, или же, наоборот, пассивации электрически активных дефектов в объеме SiO₂ и на границе раздела SiO₂/Si [1-4]. Однако до сих пор не до конца поняты механизмы проникновения и стабилизации водорода в SiO₂, а также механизмы выхода водорода из SiO₂ пленок на Si. Данная статья посвящена изучению диффузии водорода и водородсодержащих комплексов в пленках SiO₂, термически выращенных на Si.

Измерения были выполнены на образцах, приготовленных из (111) и (100) кремниевых пластин *p*- и *n*-типа, легированных бором и фосфором ($1 \div 5$ Ом·см). Оксидные слои выращивались различными способами — в сухом O₂, в парах H₂O, в парах H₂O под давлением при температурах 1000—1200 °С в течение 15—60 мин и имели толщину 0.04 ÷ 1.1 мкм. Известно, что воздействие радиации (γ , β -излучений) на диоксид кремния приводит к радиолизу водородсодержащих фракций, а если облучение проводится при температурах ниже 100 К, то возникающий в результате атомарный водород

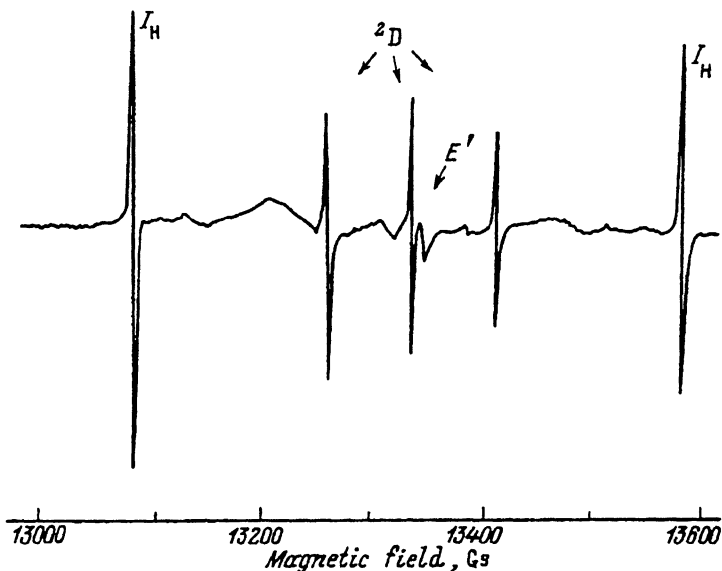


Рис. 1. ЭПР спектр междузельного водорода и дейтерия после обработки образца SiO_2/Si в тяжелой воде в течение 3.5 ч при 98°C и последующего облучения электронами с энергией 5.5 кэВ дозой 10^{-4} Кл/см² при 77 К. $\nu = 37$ ГГц, $T = 77$ К.

стабилен и может регистрироваться методом ЭПР [1, 4]. В настоящей работе для активации атомарного водорода в пленке SiO_2 использовалось облучение электронами с энергией от 0.5 до 8 кэВ токами $10^{-7} \div 10^{-3}$ А/см² при температуре 77 К. ЭПР измерения выполнялись на спектрометре Q-диапазона в режиме поглощения при температуре 77 К. Интенсивность сигнала H^0 определялась расчетом площадей под кривыми резонансного поглощения путем сравнения с эталоном, содержащим известное число спинов.

Внедрение дейтерия в SiO_2 пленки проводилось путем обработки образцов в тяжелой воде в замкнутом металлическом контейнере при температурах $300 \div 470$ К. После облучения SiO_2/Si структур электронами при 77 К наблюдаются ЭПР спектры: спектр междузельного атомарного водорода (H^0 , ядерный спин $I_N = 1/2$), характеризующийся двумя линиями, со сверхтонким расщеплением (50.35 ± 0.02) мТ, спектр междузельного дейтерия (D^0 , $I_N = 1$) — три линии с расщеплением (7.73 ± 0.02) мТ, а также спектр E' [1] комплекса $\text{O}_2 \equiv \text{Si}$ (рис. 1).

Исследования зависимости количества активированного водорода H^0 в пленках SiO_2 от дозы облучения электронами ($E = 5.5$ кэВ) показали, что накопление H^0 идет линейно до потоков 10^{-5} Кл/см², а при дозах $\geq 10^{-4}$ Кл/см² концентрация радиолитического водорода выходит на насыщение. При исследовании дозовой зависимости облучались пленки различной толщины от 0.04 до 1.1 мкм, пробег электронов составлял ~ 0.6 мкм. Независимо от толщины пленок наблюдается одинаковый ход кривых и одинаковые дозы насыщения, что свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе тормозного рентгеновского излучения в активацию водорода за пробегом электронов. Концентрация водорода в SiO_2 пленках составляла от $7 \cdot 10^{17}$ см⁻³ («сухой» кислород) до $1.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ («влажный» кислород под давлением), что хорошо согласуется с данными SIMS [5, 6] и тем самым показывает способность низкотемпературного (77 К) электронного облучения активировать большую часть водорода присутствующего в SiO_2 . Важно отметить также, что многократное (более 20 раз) низкотемпературное облучение [дозой соответствующей насыщению сигнала

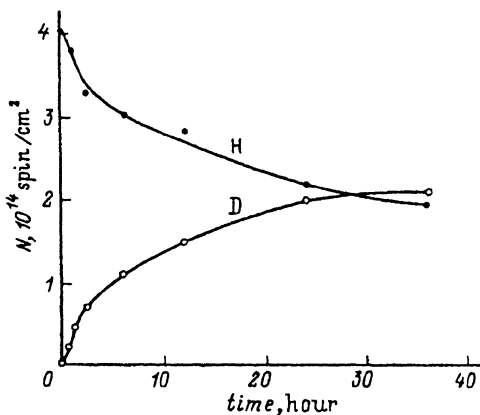


Рис. 2. Зависимость концентрации H^0 и D^0 в пленке SiO_2 от времени обработки образцов в тяжелой воде при $98^\circ C$. Толщина пленки — $1.03 \mu m$ (окисление кремния в парах воды под давлением). Электронное облучение: $E = 5.5$ кэВ, $T = 77$ К, доза — 10^{-4} Кл/см². Для получения каждой пары точек (водород—дейтерий) использовался новый образец.

(H^0)] с последующим нагреванием образцов до комнатной температуры не приводит к заметному изменению концентрации водорода в SiO_2 пленках.

После выдерживания образцов SiO_2/Si в тяжелой воде или ее парах при температурах $300 \div 470$ К и последующем облучении электронами при 77 К одновременно с атомарным водородом наблюдается также сигнал ЭПР атомарного дейтерия (D^0) (рис. 1). Результаты измерений зависимости количества дейтерия в пленке SiO_2 от времени обработки образцов в D_2O при $98^\circ C$ приведены на рис. 2. Эта зависимость показывает, что, во-первых, дейтерий, проникая в SiO_2 пленку, вытесняет из нее водород, а во-вторых, идет замещение дейтерием не всего технологического водорода, а только его части (как концентрация дейтерия, так и концентрация водорода со временем выходят на постоянные уровни). При изменении температуры обработки SiO_2/Si образцов в тяжелой воде в интервале $300 \div 470$ К максимально достижимая концентрация дейтерия для пленок, выращенных одним и тем же способом, не изменяется, меняется лишь время достижения концентрации насыщения. Все это позволяет сделать вывод о том, что водород в SiO_2 пленках, термически выращенных на Si , находится как минимум в двух различных состояниях, которые являются источниками радиолитического водорода при облучении, причем только одно из этих состояний допускает его миграцию при температурах $300 \div 470$ К.

Возникает вопрос, ограничивается ли скорость проникновения дейтерия в SiO_2 условиями на поверхности пленки или же его диффузией в объеме окисла. Ответить на этот вопрос можно, измерив профиль распределения дейтерия в SiO_2 сразу после обработки образца SiO_2/Si в тяжелой воде. Поскольку пробег электронов в SiO_2 определяется их энергией, то зависимость количества стабилизированного атомарного водорода (дейтерия) в образце от энергии электронов несет информацию о его пространственном распределении. Приведенная на рис. 3 энергетическая зависимость (при постоянной дозе 10^{-4} Кл/см²) количества стабилизированного водорода (дейтерия) фактически является его интегральным распределением. Для расчета глубины пробега электронов мы пользовались расчетами потерь энергии электронов для Si [7], а также нормировали расчетную зависимость по известным из эллипсометрии толщинами окисных пленок (рис. 4). В наших экспериментах реальное разрешение в измерении пространственных распределений составляло $\approx 0.01 \mu m$. Из рис. 3 видно, что в приповерхностном слое SiO_2 отсутствует ярко выраженный

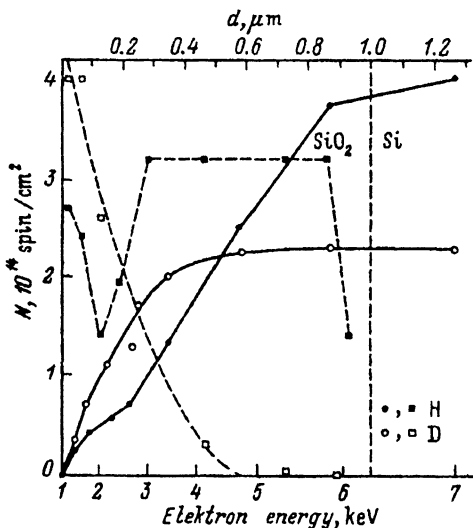


Рис. 3. Зависимость интенсивностей сигналов ЭПР H^0 и D^0 в пленке SiO_2 от энергии (глубины пробега) электронов. Облучение при 77 К дозой 10^{-4} Кл/см² для каждой точки. Толщина пленки 1.03 мкм, время обработки в D_2O — 36 ч. Штриховой кривой показано дифференциальное распределение водорода и дейтерия.

максимум концентрации дейтерия, тогда как его концентрация быстро уменьшается с глубиной. Таким образом, можно сделать вывод, что граница D_2O/SiO_2 не оказывает решающего влияния на скорость проникновения дейтерия в пленку и, по-видимому, скорость определяется диффузией некоторой дейтерийсодержащей фракции в объеме SiO_2 .

Для определения диффузионных констант дейтерийсодержащей фракции при проникновении дейтерия в SiO_2 мы проводили обработку образцов в тяжелой воде при различных температурах. Образец выдерживался в D_2O при температуре T в течение времени t так, чтобы выполнялись условия диффузии из постоянного источника в полуограниченное твердое тело. Затем после низкотемпературного облучения определялся суммарный сигнал дейтерия S_D

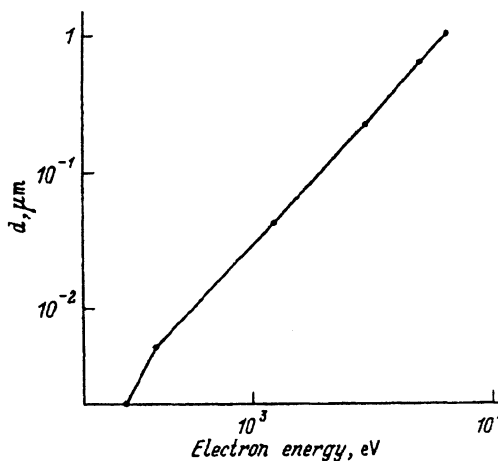


Рис. 4. Зависимость глубины пробега электронов в SiO_2 от энергии.

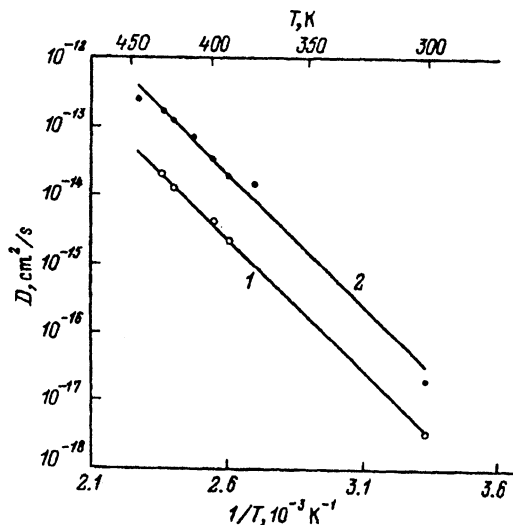


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов диффузии дейтерия в диоксиде кремния. Пленки выращены в присутствии паров воды под давлением: 1 — пленка толщиной 1.03 мкм, 2 — 0.12 мкм. Энергия активации диффузии $-E = (0.76 \pm 0.02)$ эВ; предэкспоненциальные факторы — $D_0^1 = 2.3 \cdot 10^{-4}$ см²/с и $D_0^2 = 2.4 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно.

в слое толщиной x_D . Интегрируя известную для такого случая [8, 9] зависимость профиля примеси по координате, можно записать

$$S_D = \int_0^{x_D} N^D(x, t) dx = N_0^D \int_0^{x_D} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{(4 \cdot Dt)^{0.5}} \right) \right] dx, \quad (1)$$

где erf — функция ошибок Гаусса, D — коэффициент диффузии при температуре T . Интегральное уравнение (1) решалось численным методом на ЭВМ относительно D для различных экспериментальных значений S_D и x_D .

На рис. 5 показаны характерные температурные зависимости коэффициента диффузии дейтерийсодержащей фракции из D_2O в SiO_2 от температуры для разных SiO_2 пленок. Во всех случаях эти зависимости описываются соотношением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

с одинаковыми энергиями активации $E = (0.76 \pm 0.02)$ эВ и различными предэкспоненциальными факторами $D_0 = 2.3 \cdot 10^{-4}$ см²/с и $D_0 = 2.4 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Энергия диффузии для дейтерийсодержащей фракции оказалась постоянной для всех типов пленок окисла независимо от способа его получения. Частотный (предэкспоненциальный) фактор изменялся в интервале $6 \cdot 10^{-6} \div 1.5 \cdot 10^{-4}$ см²/с и не обнаруживал прямой зависимости от суммарной концентрации водорода в SiO_2 .

Возникает вопрос, какая дейтерийсодержащая фракция обеспечивает диффузию дейтерия в SiO_2 . Сравнение измеренных диффузионных параметров с известными диффузионными константами различных водородсодержащих фракций [1], хотя и показывает близость энергии активации диффузии в наших экспериментах и диффузии H_2O в стекловидном SiO_2 ($E = 0.79$ эВ, $D_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ см²/с), дает тем не менее различие в общем коэффициенте

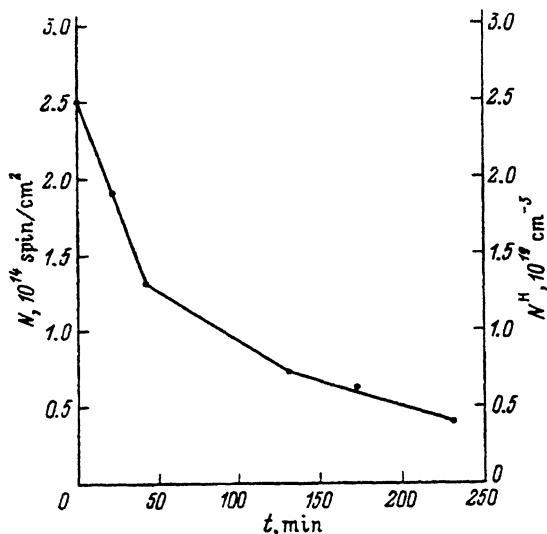


Рис. 6. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР атомарного водорода в образце от времени облучения электронами с энергией 6.0 кэВ при температуре 30 °С током 0.2 мкА/см 2 («очистка» SiO $_2$ от «технологического» водорода). Активация водорода в образце проводилась облучением электронами с энергией 5.5 кэВ дозой 10 $^{-4}$ Кл/см 2 при температуре 77 К. Толщина SiO $_2$ пленки — 0.22 мкм.

диффузии на 1.5—2 порядка за счет предэкспоненциального фактора. Кроме того, для изолированного (не связанного с решеткой) комплекса, например H $_2$ O, плотность разрешенных состояний, а значит, и частотный фактор диффузии не должны сильно зависеть от технологии получения диоксида. Мы склонны исключить возможность диффузии любых кислородсодержащих фракций, поскольку перенос кислорода через SiO $_2$ слой в количествах, отвечающих измеренным параметрам, приводил бы к быстрому росту SiO $_2$ пленки на Si в воде уже при температуре \approx 100 °С. По-видимому, в данном случае наблюдается диффузия водорода (дейтерия) в диоксиде кремния по связанным состояниям, причем энергия активации диффузии обусловлена энергией разрыва связи водорода с атомом решетки, а частотный фактор — количеством таких связей. В качестве промежуточной фракции может выступать более подвижный водородный комплекс, например H 0 или H $_2$.

Известно, что при лавинной инжекции электронов в SiO $_2$ пленку и, возможно, при радиационных воздействиях на SiO $_2$ /Si структуры при температурах 273 К и выше происходит перераспределение водорода в SiO $_2$ [1, 10]. Авторы работ [1, 10] не исключают возможности существования радиационно стимулированной диффузии водорода в SiO $_2$. Нами были проведены исследования поведения водорода в SiO $_2$ пленках при комнатной температуре в условиях облучения электронами. В результате был обнаружен эффект выхода примесного (технологического) водорода из SiO $_2$, что, по-видимому, обусловлено увеличением скорости диффузии водорода по связанным состояниям под действием электронного облучения. В этих экспериментах пленки, содержащие водород (дейтерий), облучались при температуре \approx 30 °С электронами с энергией 5÷7 кэВ токами 0.1÷10 мкА/см 2 . Через определенные промежутки времени с помощью низкотемпературного облучения измерялась концентрация водорода в диоксиде. Было установлено, что электронное облучение SiO $_2$ пленок при комнатных температурах (273 К и выше) уменьшают в них содержание водорода в 5÷20 раз. Процесс выхода водорода ускоряется при повышении температуры образца во время облучения и практически не зависит

от тока электронного пучка в диапазоне $0.1 \div 10$ мкА/см². Характерные зависимости уменьшения концентрации водорода в SiO₂ пленках в процессе облучения электронами при 30 °С приведены на рис. 6.

Механизм радиационно ускоренного выхода водорода из SiO₂ может быть описан следующим образом. При высокотемпературном облучении (300 К) в SiO₂ интенсивно генерируются электронно-дырочные пары, захват дырки на связь Si—H или O—H приводит к их разрыву и появлению легкоподвижных фракций водорода H⁰ и H₂, быстро покидающих оксид.

Важно также отметить, что очистка SiO₂ от водорода не приводит к изменению числа разрешенных состояний для диффузии дейтерия (водорода), поскольку повторное насыщение очищенных пленок дейтерием при их обработке в D₂O идет с теми же скоростями (диффузионными параметрами), что и в исходных, неочищенных пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. L. Griscom. J. Appl. Phys., **58**(7), 2524 (1985).
- [2] K. L. Brower, P. M. Lenahan, P. V. Dressendorfer. Appl. Phys. Lett., **41**(3), 251 (1982).
- [3] K. L. Brower. The Physics and Chemistry of SiO₂ and Si—SiO₂ interface. N. Y. (1988).
- [4] K. L. Brower. Phys. Rev. B, **38**(14), 9657 (1988).
- [5] I. S. T. Tsong, M. D. Monkowski, J. R. Monkiwski, P. D. Miller, C. P. Moak, B. R. Appleton, A. L. Wittenberg. Pergamon. N. Y. (1980).
- [6] Г. Ф. Романова, Р. И. Марченко. Полупроводниковая техника и микроэлектроника. № 32, 84 (1980).
- [7] С. И. Хлупин, А. Ф. Аккерман. Средние пробеги электронов с энергией 0.1—100 кэВ до неупругого рассеяния в веществе. Алма-Ата, Препринт ИФВЭ АН КазССР (1985).
- [8] Б. И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л. (1972).
- [9] Г. Б. Абдулаев, Е. Д. Джафаров. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М. (1980).
- [10] R. Gale, F. J. Feigel, C. W. Magee, D. R. Young. J. Appl. Phys., **54**, 6938 (1983).

Редактор В. В. Чалдышев