

Физическая модель и результаты численного моделирования деградации Si/SiO₂-структуры при отжиге в вакууме

© Г.В. Гадияк, J. Stathis*

Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

* IBM Research Division, T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, 10598, USA

(Получена 9 февраля 1998 г. Принята к печати 2 апреля 1998 г.)

Предлагается теоретическая модель для описания эволюции P_b -центров на границе раздела Si/SiO₂ при отжиге в вакууме. Модель принимает во внимание реакции, происходящие с центрами на границе раздела, диффузию атомарного и молекулярного водорода. Выполнен расчет констант реакций в диффузионном приближении. Результаты расчетов находятся в согласии с экспериментом в диапазоне температур (480°–800°C) и толщин окислов (200–1024 Å) для граней кремния (111) и (100).

Введение

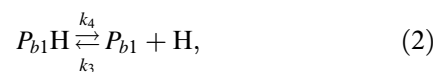
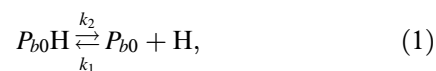
Реакции атомарного водорода с дефектами границы раздела Si/SiO₂-структуры представляют как научный, так и технологический интерес. Современная кремниевая технология практически всегда имеет структуры с термически выращенным окислом. Их качество и функциональные свойства во многом зависят от качества границы раздела Si/SiO₂. С дальнейшей миниатюризацией приборов возрастает роль дефектов на границе раздела. Для уменьшения влияния дефектов на процессы переноса носителей и деградацию приборов широко используется их термическая обработка в атмосфере водорода. Последний, проникая в двуокись кремния и кремний, насыщает оборванные связи, уменьшая тем самым плотность дефектных состояний в запрещенной зоне (уменьшая, в том числе, и плотность поверхностных состояний). В недавних экспериментальных и теоретических исследованиях [1,2] показано, что в сильных полях разогретые электроны могут вырывать атомы водорода с оборванных связей, увеличивая тем самым плотность ловушечных центров. Поэтому в последнее время значительно возрос интерес к исследованиям процесса взаимодействия водорода с дефектами и особенно с дефектами границы раздела Si/SiO₂ [3–7]. В данных работах проанализированы процессы с участием водорода, предлагается схема химических реакций дефектов с водородом. Теоретические и расчетные исследования на сегодняшний день пока отсутствуют. В данной работе предлагается схема химических реакций, для нее записана система диффузионных и скоростных уравнений, которая решена численно. Расчеты сравниваются с экспериментальными данными [7].

Физическая модель

Рассмотрим структуру, состоящую из кремниевой подложки с выращенным на ней термическим окислом. Подложки кремния будут с двумя возможными ориентациями граней (111) и (100). Известно, что на границе раз-

дела Si/SiO₂ найдены, так называемые P_b -центры [8–10], которые связывают с оборванными связями кремния. Для грани (111) экспериментально обнаружено одно состояние, P_b [8,9], а для грани (100) — два, P_{b0} и P_{b1} [10]. Можно связать количество состояний для соответствующей грани с координацией атома на границе и с числом его оборванных связей. Данная аналогия прослеживается в расчетах квантово-химическими методами [11]. Насыщение водородом оборванных связей поверхностных атомов проводило в расчетах к уменьшению пика поверхностных состояний [12]. Аналогичная закономерность имеет место для плотности состояний P_b на границе раздела в экспериментах, например [7,13,14].

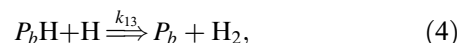
Как показали исследования [2], водород в окисле перемещается в нейтральном состоянии, и он может принимать участие в реакциях эмиссии и пассивации P_b -центров. Тогда можно записать следующую схему реакций на грани (100):



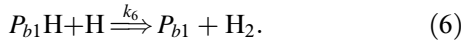
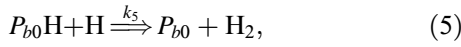
и на грани (111):



Здесь мы предполагаем, что на грани (100) имеется 2 независимых состояния P_b — P_{b0} и P_{b1} . $k_1, k_2, k_3, k_4, k_{11}$ и k_{12} — константы реакций уравнений (1)–(3). Кроме того свободный атомарный водород может взаимодействовать с комплексом P_bH на грани (111) (насыщенный водородом P_b -центр) или с атомам водорода на P_{b0} - или P_{b1} -центрах грани (100). В этом случае можно записать следующие реакции для грани (111):



и грани (100):



Системой химических уравнений (1)–(6) можно записать систему скоростных уравнений, дополненную уравнениями диффузии для атомарного и молекулярного водорода, как это было сделано в [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_H}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) - k_1 C_{P_{b0}} C_H \\ & + k_2 C_{P_{b0}H} - k_3 C_H C_{P_{b1}} + k_4 C_{P_{b1}H} \\ & - k_5 C_{P_{b0}H} C_H - k_6 C_{P_{b1}H} C_H, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{P_{b0}H}}{\partial t} = k_1 C_{P_{b0}} C_H - k_2 C_{P_{b0}H} - k_5 C_{P_{b0}H} C_H, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{P_{b0}}}{\partial t} = -k_1 C_{P_{b0}} C_H + k_2 C_{P_{b0}H} + k_5 C_{P_{b0}H} C_H, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_{P_{b1}H}}{\partial t} = k_3 C_{P_{b1}} C_H - k_4 C_{P_{b1}H} - k_6 C_{P_{b1}H} C_H, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{P_{b1}}}{\partial t} = -k_3 C_{P_{b1}} C_H + k_4 C_{P_{b1}H} + k_6 C_{P_{b1}H} C_H, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} \right) + k_5 C_{P_{b0}H} C_H + k_6 C_{P_{b1}H} C_H. \quad (12)$$

Здесь C_H , C_{H_2} — концентрации атомарного и молекулярного водорода, $C_{P_{b0}}$, $C_{P_{b1}}$ — плотность состояний P_{b0} - и P_{b1} -центров, $C_{P_{b0}H}$, $C_{P_{b1}H}$ — плотность состояний пассивированных водородом центров соответственно. D_H и D_{H_2} — коэффициенты диффузии для атомарного и молекулярного водорода. Для уравнений диффузии были использованы следующие краевые условия:

$$-D_H \frac{\partial C_H}{\partial x}(0, t) = k_{a1} C_{H,amb} - k_{a2} C_H(0, t), \quad (13)$$

$$-D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x}(0, t) = k_{a3} C_{H_2,amb} - k_{a4} C_{H_2}(0, t), \quad (14)$$

где k_{a1} , k_{a3} и k_{a2} , k_{a4} — коэффициенты адсорбции и проникновения атомарного и молекулярного водорода на поверхности окисла, $C_{H,amb}$, $C_{H_2,amb}$ — концентрации атомарного и молекулярного водорода в вакуумной камере. Глубоко в кремнии задавались или концентрация водорода, или равенство нулю диффузионного потока для атомарного и молекулярного водорода (условие Неймана). На границе раздела Si/SiO₂ задавалось условие сшивки для диффузионных потоков компонент. В уравнениях диффузии (7) и (12) коэффициенты D_H и D_{H_2} были разными для окисла и кремния и задавались аррениусовскими функциями температуры. Параметры для значений предэкспоненты и энергии активации диффузии были взяты из литературы [15]. Значения для коэффициентов адсорбции и проникновения были взяты из работы [2]. Для расчета коэффициентов k_1 , k_3 , k_5 , k_6 , k_{11} , k_{13}

использовалось диффузионное приближение [2,16], в соответствии с которыми они рассчитывались по формуле

$$k_i(T) = 4\pi D_H(T) r_0 \xi_i, \quad (15)$$

где r_0 — радиус взаимодействия водорода с P_b -центром, обычно равный 10 Å, ξ_i — подгоночный параметр, в наших всех расчетах равный 1, i пробегает значения 1, 3, 5, 6, 11 и 13 в соответствии со значениями коэффициентов реакций (1)–(6). Для коэффициентов реакций k_2 , k_4 и k_2 использовались выражения вида

$$k_j = f_j^{-1} \times \exp(-\delta E_{aj}/k_B T), \quad (16)$$

где j пробегает значения 2, 4, 12, (f_j^{-1}) — частотный фактор, связанный с колебаниями связи SiH, который в нашем случае был порядка $(10^{12} - 10^{13}) \text{ с}^{-1}$, δE_{aj} — энергия активации эмиссии атома водорода с P_b -центра граней (111) или (100). Значения параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1.

	E_a — энергия активации, эВ	$(f_a)^{-1}$ — частотный фактор, с^{-1}
P_b^{111} [7]	2.78	2×10^{13}
P_{b0}^{100}	2.86	2×10^{13}
P_{b1}^{100}	2.91	2×10^{13}
P_b^{111} [13]	2.58	1.2×10^{12}
P_b^{111} [14]	2.41	1×10^{11}

Метод расчета

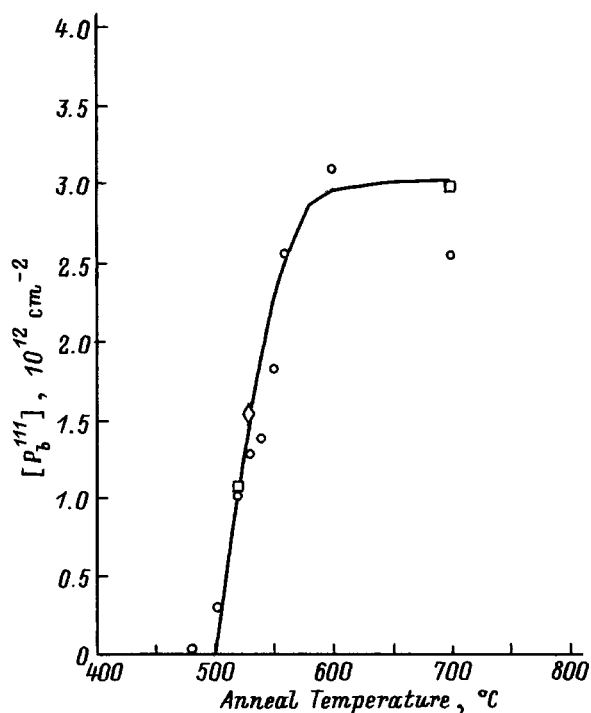
Для численного решения системы уравнений (7)–(12) использовалась неявная схема. Производные по времени аппроксимировались с 1-ым порядком точности. Шаг по времени выбирался растущим от 10^{-9} с до 10^2 с с инкрементом роста $\delta t^n / \delta t^{n-1} = 1.1$. Для аппроксимации пространственных производных использовалась консервативная схема 2-го порядка точности на неравномерной сетке. Расчеты проводились с различным числом узлов $N = 10, 200, 300$. Сравнение расчетов показало, что их результат для сетки с числом узлов 100 отличается меньше чем на 0.1% от результатов, полученных на сетках с числом узлов 200 и 300. Нелинейная система разностных уравнений решалась последовательными скалярными прогонами с использованием решения с предыдущей итерации. Программа была написана на языке Фортран 77. Расчеты выполнялись на персональном компьютере IBM PC с процессором Pentium и тактовой частотой 150 МГц. Характерное время счета варианта на сетке $N = 200$ составляло 1 мин. Начальная концентрация свободного водорода полагалась равной нулю. Как следует из экспериментов [7], P_b -центры в начальный момент были насыщены водородом до значений 3×10^{12} для P_b^{111} , $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для P_{b0}^{100} и $6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для P_{b1}^{100} .

Таблица 2.

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии D_{H} (cm^2/c)	$k_1, \text{cm}^3/\text{c}$	$k_3, \text{cm}^3/\text{c}$	P_{b0}	P_{b1}
600	0.608×10^{-8}	0.7646×10^{-14}	0.7646×10^{-14}	0.903	0.814
600	0.608×10^{-12}	0.7646×10^{-18}	0.7646×10^{-18}	0.917	0.828
500	0.173×10^{-8}	0.2178×10^{-14}	0.2178×10^{-14}	0.058	0.040
500	0.173×10^{-12}	0.2178×10^{-18}	0.2178×10^{-18}	0.054	0.036

Результаты расчетов и дискуссия

Для сопоставления результатов расчета с экспериментом были выполнены расчеты эволюции плотности дефектов P_b для различных толщин окисла 204, 254 и 1024 Å, в широком диапазоне температур (480–800)°C, для обеих ориентаций поверхности (111), (100) при отжиге в вакууме в течение 2 ч. Данные параметры соответствуют параметрам отжига структур в экспериментах [7]. Для расчета констант реакций k_i (15) использовались значения $r_0 = 10^{-7}$ см, $\xi_i = 1$, а значение коэффициента диффузии было взято из литературы [15]. Для расчета констант реакций (16) автор [7] предлагает значения энергии активации δE_{aj} и частотного фактора f_j^{-1} , полученные из обработки экспериментальных кривых. В данной работе были использованы эти данные для граней (111) и (100). Сделано сравнение данных [7] с данными, предложенными в [13] и [14].



Зависимость плотности состояний P_b -центров для различных толщин окисла от температуры при отжиге (111) Si/SiO₂-структур в вакууме. Сплошные кривые — расчет; эксперимент [7]: кружки — $L_0 = 254$ Å, ромбики — $L_0 = 254$ Å в атмосфере POA [7].

На рисунке приведена плотность P_b -центров для разных толщин грани (111) окисла после 2-часового отжига в вакууме в зависимости от температуры отжига. Здесь же приведены экспериментальные данные [7]. Получено хорошее согласие расчета с экспериментом при использовании параметров, предлагаемых в экспериментальной работе [7]. Данный результат свидетельствует о том, что кинетика освобождения водорода с P_b -центров в этих условиях полностью определяется энергией связи атома водорода с центром и слабо зависит от других параметров задачи, таких как коэффициент диффузии D_{H} , коэффициент адсорбции (k_{a1}, k_{a3}) и коэффициент проникновения (k_{a2}, k_{a4}) водорода (14). Другими словами, характерные диффузионные времена процесса много меньше времени релаксации водорода на состояниях P_b в течение 2-часового отжига. Об этом же свидетельствует и совпадение кривых на рисунке для разных толщин окислов (254 и 1024 Å). Для подтверждения слабой зависимости результатов отжига от коэффициента диффузии были выполнены расчеты с широким изменением величины D_{H} (см. табл. 2) и для разных температур отжига. Чтобы легче было сравнивать, здесь приведены относительные значения плотности состояний для P_{b0} - и P_{b1} -центров на грани (100). Нормировка производилась на максимальное значение плотности соответствующих состояний P_{b0}, P_{b1} . Как видно из таблицы, только при значительном уменьшении коэффициента диффузии последний начинает влиять на величину относительной плотности состояний P_b .

Результаты вычисления энергии активации и частотного фактора, используемые в [7,13,14], показали, что плотность состояний P_b -центров слабо чувствительна к их значениям. Отметим, что вариации энергии были от 2.41 до 2.78 эВ, а вариации частотного фактора — от 10^{11}c^{-1} до $2 \times 10^{13} \text{c}^{-1}$ (см. табл. 1). Столь широкий разброс в значениях этих параметров свидетельствует о необходимости привлечения дополнительных экспериментальных данных для их однозначного выбора. Значение частотного фактора $\sim 10^{13} \text{c}^{-1}$, используемое в [7], близко по величине к характерным частотам колебаний связей SiH. Поэтому предложенные в [7] параметры для частотного фактора и энергии эмиссии атома водорода с P_b -центра, на наш взгляд, имеют более реалистичное физическое обоснование, чем значения, предложенные в работах [13,14]. Расчетные и экспериментальные значения для плотности состояний P_{b0} и P_{b1} грани (100)

также находятся в хорошем согласии. Как в расчете, так и в эксперименте значение нормированной плотности состояний P_{b1} всегда меньше по величине значений состояний P_{b0} .

Были выполнены также расчеты плотности состояний для грани (100) в модели зависимых состояний P_{b0} и P_{b1} . Если принять, что каждый атом грани (100) имеет 2 оборванные связи, связанные с состояниями P_{b0} и P_{b1} , то заполнение этих состояний атомами водорода происходит в последовательности сначала P_{b1} , а только затем состояние P_{b0} . Данная схема заполнения водородом состояний P_b видоизменяет схему реакций. Вместо реакций (5)–(6) водорода с заполненными водородом ($P_{b0}H$)- и ($P_{b1}H$)-центрами возможна только реакция (5) водорода с ($P_{b0}H$)-центром. Для измененной системы уравнений (7)–(12) были выполнены расчеты, которые показали худшее согласие с экспериментом, чем рассмотренные выше. Поэтому можно предположить, что состояния P_{b0} и P_{b1} , по-видимому, связаны с двумя различными геометрическими конфигурациями дефекта для атомов кремния на границе раздела Si/SiO₂.

В заключение отметим, что в данной работе впервые предложена новая модель для описания эволюции P_b -центров при отжиге в вакууме. Подобраны параметры, значения которых лежат в физически обоснованных интервалах. Достигнуто прекрасное согласие с экспериментом в широком интервале температур (500–800)°C и толщин. Данная модель может быть просто обобщена для расчетов отжига Si/SiO₂-структур с различным типом легирования подложки (p и n) и для описания отжига дефектов нового типа, которые наблюдались, например в [6,17].

Работа была поддержана грантом РФФИ 96-01-00137.

Список литературы

- [1] D.A. Buchanan, D.J. DiMaria, A.D. Marwick, L. Dory. Appl. Phys., **76**, 3595 (1994).
- [2] Г.В. Гадияк. ФТП, **31**, 257 (1997).
- [3] K.L. Brower, S.M. Meyers. Appl. Phys. Lett., **57**, 162 (1990).
- [4] D.L. Griscom. J. Electron. Mater., **21**, 763 (1992).
- [5] J.H. Stathis, E. Cartier. Phys. Rev. Lett., **72**, 2745 (1994).
- [6] E. Cartier, J.H. Stathis. Microelectronic Engineering, **28**, 3 (1995).
- [7] J.H. Stathis. J. Appl. Phys., **77**, 6205 (1995) [Erratum: J. Appl. Phys., **78**, 5215 (1995)].
- [8] K.L. Brower. Appl. Phys. Lett., **43**, 1111 (1983).
- [9] P.M. Lenahan, P.V. Dressendorfer. J. Appl. Phys., **55**, 3495 (1984).
- [10] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R.R. Razouk. J. Appl. Phys., **52**, 879 (1981).
- [11] G.V. Gadiyak, Yu.N., Morokov, A.A. Karpushin, M. Tomasek. Czechosl. J. Phys. B, **35**, 54 (1985).
- [12] Г.В. Гадияк, А.А. Карпушин, И.В. Короленко, Ю.Н. Морок, И.Ю. Семенова, А.Н. Сорокин, М. Томашек. Поверхность. Физика, химия, механика, **9**, 72 (1986).
- [13] K.L. Brower. Phys. Rev. B, **42**, 3444 (1990).
- [14] R. Khatri, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, L.O. Ruelling, K.G. Lynn. Appl. Phys. Lett., **65**, 330 (1994).
- [15] D. Fink, J. Krauser, D. Nagengast, T. Almeida Murphy, J. Exmeier, J. Palmetshofer, D. Brauning, A. Weidinger. Appl. Phys. A, **61**, 381 (1995).
- [16] Г.В. Гадияк, Г.А. Качурин, И.И. Шатров, И.Е. Тыщенко. ФТП, **32**, 1111 (1992).
- [17] E. Cartier, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **69**, 103 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Physical model and results of numerical simulation of degradation of a Si/SiO₂ structure under thermal annealing in vacuum

G.V. Gadiyak, J.H. Stathis*

Institute of Computational Technologies,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
630090 Novosibirsk, Russia

* IBM Research Division,
T.J. Watson Research Center,
Yorktown Heights,
New York, 10598, USA

Abstract A simple model of thermal migration of hydrogen from silicon dangling bonds, (P_b) centers, and their hydrogen passivation at the vacuum annealing are suggested. It takes into account the reactions occurring with the centers at the interface of the Si/SiO₂ structure as well as the diffusion process for atomic and molecular hydrogen and diffusion approximation for calculation of the coefficients of kinetic reactions. The relationship is shown to be in excellent agreement with experimental data obtained over a range of temperature (480°–700°C) and the oxide thickness (200–1024 Å) for (111) and (100) interfaces.