

ПРИМЕСЬ АЛЮМИНИЯ В КРЕМНИЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ $\text{SiO}_2\text{—Si}$

А. Г. Дутов, В. А. Комар, С. В. Ширяев

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

(Получена 30 ноября 1992 г. Принята к печати 15 января 1993 г.)

Используя нейтронно-активационный анализ в сочетании с разработанным методом послыоного электрохимического травления облученных образцов, провели исследование содержания и характера распределения примеси алюминия в кремниевых полупроводниковых структурах диоксид кремния—кремний. Установлены высокий уровень содержания этого элемента, а также крайне неравномерный характер его распределения по объему структуры с накоплением в основном на фазовых границах диоксида кремния и в приповерхностных слоях пластины кремния. Обсуждается влияние примеси алюминия на характеристики формируемых полупроводниковых структур.

Введение. Характеристики и надежность полупроводниковых электронных приборов в значительной степени зависят от присутствия и характера распределения в активной зоне приборов быстро диффундирующих металлических примесей (Na, K, Fe, Cu, Au и др.), попадающих в приборы в процессе их формирования. Вопросам, связанным с разработкой методов контроля этих элементов, изучению их влияния на параметры приборов уделяется постоянное внимание [1–3].

Однако есть элементы, в частности алюминий, роль которых в качестве неконтролируемой примеси в структурах формируемых полупроводниковых приборов изучена еще недостаточно. Между тем алюминий весьма сильно взаимодействует с диоксидом кремния, восстанавливая кремний уже при умеренных температурах (>770 K) [4], с образованием Al_2O_3 и свободных атомов кремния, которые, ионизируясь вблизи структурных дефектов или на границе $\text{SiO}_2\text{—Si}$, могут стать носителями положительного фиксированного заряда. При высоких температурах может образовываться силикат алюминия Al_2SiO_5 , представляющий собой соединенные вершинами два тетраэдра, в центре одного из которых находится атом алюминия, а в центре другого — атом кремния [5]. В этом случае алюминиевый тетраэдр обладает избыточным отрицательным зарядом в $1/4$ заряда электрона и является акцептором, т. е., взаимодействуя с материалами структуры полупроводникового прибора, атомы алюминия, как и другие металлические примеси, могут существенно влиять на их свойства. Это и определило наш интерес к данному элементу.

В работе исследовались содержание алюминия как неконтролируемой примеси в кремниевых полупроводниковых структурах $\text{SiO}_2\text{—Si}$, сформированных по стандартной технологии в условиях промышленного производства, распределение алюминия по объему пленки диоксида кремния и подложки, на фазовой границе $\text{SiO}_2\text{—Si}$. Исследования проводились с использованием метода нейтронно-активационного анализа в сочетании с послыоным химическим травлением облученных образцов.

Исследуемые образцы представляли собой структуры $\text{SiO}_2\text{—Si}$, изготовленные по стандартной технологии путем термохимического окисления пластин кремния (КЭФ-20) в «сухом» кислороде. Часть образцов была получена в результате окисления кремния во влажном кислороде с добавлением HCl , которое также широко используется в полупроводниковой технологии.

Определение содержания алюминия в образцах осуществлялось с использованием короткоживущего радиоизотопа ^{28}Al , образующегося по реакции $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ на тепловых и резонансных нейтронах ядерного реактора. Время облучения образцов составляло 10—30 с. Облучений в кадмиевом экране, как это обычно принято, не проводилось, поскольку было установлено, что при облучениях в кадмий с $t_{\text{ит}} \gg T_{1/2}$ имеет место радиационно-стимулированное перераспределение «горячих» атомов ^{28}Al . Предел определения алюминия ограничивался вкладом активности по реакции $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ и составлял $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($4 \cdot 10^{-13} \text{ г}$). Вклад активности из реакции $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ рассчитывался по эталону кремния и толщине травливаемого слоя. Анализ проводился по γ -линии 1778.8 кэВ ^{28}Al с использованием полупроводникового $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора. Полная ошибка определения концентрации алюминия не превышала 0.1.

Для анализа использовались образцы размером $1.5 \times 1.5 \text{ см}$, которые после облучения промывались ацетоном и устанавливались в электрохимическую ячейку, где осуществлялось травление образца с одновременной записью потенциала саморастворения [6]. Диоксид кремния травливался в растворе гидрофторида аммония, концентрация которого выбиралась заранее для получения необходимой скорости травления. Процесс химического растворения определялся диффузионной стадией и имел линейную зависимость от концентрации травителя. Этим обеспечивалась равномерность травления пленки SiO_2 по площади поверхности. Образующийся в реакции кремнефтористый аммоний имеет хорошую растворимость, что обеспечивало быстрый переход продуктов реакции в объем раствора. Отработанная порция раствора наносилась на мишень и поступала на измерение, остаток предыдущей порции (слоя) на поверхности образца и ячейки не превышал 0.02—0.05. После достижения границы раздела с кремнием травитель собирается в каплю. При этом заметного взаимодействия травителя с кремнием не наблюдается.

Для травления кремния в раствор добавлялся окислитель в виде бихромата аммония. Соотношение компонентов обеспечивало преобладание скорости окисления над скоростью растворения образующейся окиси. Энергия активации растворения кремния не превышала 1.0 эВ. Ошибка в определении положения границы раздела фаз $\text{SiO}_2\text{—Si}$, найденная по скорости возрастания потенциала саморастворения, не превышала 0.5—1.0 нм.

Толщина травливаемых слоев определялась по времени травления (скорость растворения определялась заранее) и в случае диоксида кремния нормировалась на полную толщину пленки SiO_2 . Общая ошибка определения толщины слоя была не более 2.0 нм.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа двух партий структур $\text{SiO}_2\text{—Si}$ с пленками диоксида кремния, полученных окислением кремния в сухом кислороде и во влажном кислороде с добавлением HCl , приведены в таблице. Для исследованных образцов характерно высокое общее содержание примеси алюминия при крайне неравномерном распределении ее по объему структуры. При этом основная масса примеси концентрируется в приповерхностных слоях пленки SiO_2 и на фазовой границе $\text{SiO}_2\text{—Si}$. Причем на фазовой границе $\text{SiO}_2\text{—Si}$ алюминий накапливается в основном в приповерхностных слоях кремния, где его концентрация значительно

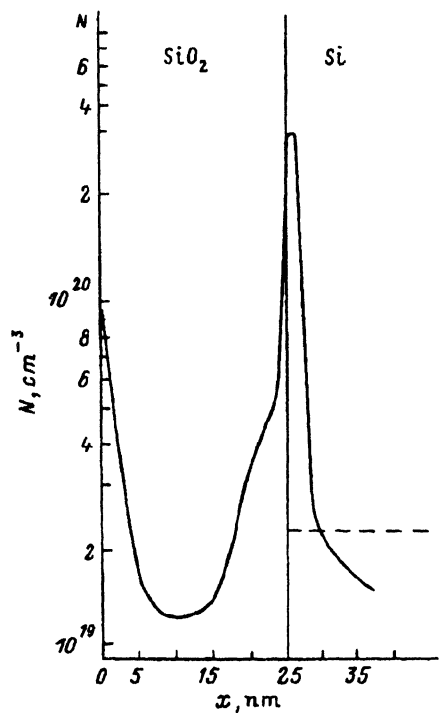
Распределение примеси алюминия в структурах SiO₂—Si, полученных термическим окислением кремния в сухом и влажном кислороде

Обра- зец	Условия получения	Снятые слои	Содер- жание Al, 10 ¹⁹ см ⁻³	Обра- зец	Условия получения	Снятые слои	Содер- жание Al, 10 ¹⁹ см ⁻³				
1-A	Сухой O ₂ T _{ox} = 1023 K d _{SiO₂} = 24.6 нм	SiO ₂	1	1.26	1-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1023 K d _{SiO₂} = 22.3 нм	SiO ₂	1	9.71		
			2	0.03				2	5.58		
			3	0.06				3	6.21		
		4	0.07	4				6.52			
		Si	4	9.10			Si	5	12.64		
5	0.07		6	0.08							
2-A	Сухой O ₂ T _{ox} = 1173 K d _{SiO₂} = 26.5 нм	SiO ₂	1	9.15	2-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1173 K d _{SiO₂} = 25.0 нм	SiO ₂	1	44.0		
			2	0.67				2	4.37		
			3	5.75				3	5.04		
		Si	4	28.24			Si	4	12.69		
			5	0.08				5	0.01		
3-A	Сухой O ₂ T _{ox} = 1273 K d _{SiO₂} = 25.2 нм	SiO ₂	1	14.78	3-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1273 K d _{SiO₂} = 19.1 нм	SiO ₂	1	31.4		
			2	0.57				2	2.12		
			3	0.92				3	1.39		
		Si	4	1.64			Si	4	11.41		
			5	0.10				5	0.07		
			6	0.10							
4-A	Сухой O ₂ T _{ox} = 1323 K d _{SiO₂} = 22.6 нм	SiO ₂	1	11.25	4-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1323 K d _{SiO₂} = 27.0 нм	SiO ₂	1	8.25		
			2	5.02				2	2.47		
			3	7.53				3	5.03		
		Si	4	16.88			Si	4	6.22		
			5	0.01				5	4.79		
			6	0.07				6	0.07		
		5-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1273 K d _{SiO₂} = 19.1 нм	SiO ₂	1	35.7	5-B	Влажный O ₂ + HCl T _{ox} = 1273 K d _{SiO₂} = 19.1 нм	SiO ₂	1	35.7
					2	0.93				2	0.93
					3	1.91				3	1.91
Si	4			5.0	Si	4			5.0		
	5			0.07		5			0.07		
							6	0.05			

превышает предел растворимости алюминия в кремнии при 1373 K ($2.3 \cdot 10^{19}$ см⁻³) [7]. Типичный профиль распределения алюминия в SiO₂—Si показан на рисунке.

Экспериментально полученные профили распределения алюминия значительно отличаются от теоретических, рассчитанных с учетом скорости роста слоя SiO₂ [8] и известного значения коэффициента сегрегации ($m = 10^{-3}$) [9].

Наиболее вероятная причина расхождения теоретического и экспериментального распределений связана с взаимодействием атомов алюминия со структурными дефектами пленки SiO₂ и кремния. Так, концентрация алюминия на поверхности кремния может увеличиваться из-за образования выделений SiAl аналогично выделениям SiP, обнаруженным в образцах, легированных фосфором [10]. В [11, 12] предложены механизмы увеличения (уменьшения) растворимости примеси на стоках или поверхности. Общее в них — образование комплексов вакансия—примесь и движение их к стокам. Здесь комплекс распадается, примесь движется в объем образца, вакансии аннигилирует на стоке. Если энтальпия миграции вакансии больше энтальпии миграции комплекса при не слишком высоких температурах $T \sim 0.3T_m$ и $E_v \sim 0.4$ эВ, возможно возрастание концентрации примеси вблизи стока в 10^4 — 10^5 раз [11]. В [10] постулируется существование пороговой энергии связи комплекса в веществе. Если энергия реального комплекса



Увеличение примеси алюминия в структуре $\text{SiO}_2\text{—Si}$ с пленкой SiO_2 , выращенной термическим окислением кремния во влажном кислороде с добавкой HCl . Штриховой линией показан предел растворимости алюминия в кремнии при 1373 К.

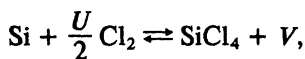
больше этой энергии, то происходит увеличение концентрации комплексов, в противном случае концентрация уменьшается.

Обе эти теории основаны на том, что энергия миграции элементарных дефектов может быть достаточно большой. Между тем в работе [12] показано, что энергия миграции их чрезвычайно мала (сотые и тысячные доли электронвольта) и в эксперименте всегда обнаруживается миграция комплексов, а не элементарных дефектов. Поэтому более реальна ситуация с образованием метастабильных комплексов вакансия—примесь алюминия с достаточно низкой энергией миграции и высокой энергией связи (~ 0.77 эВ) [12], которые увеличивают диффузию примеси к стокам. Обратная диффузия не должна превышать термодиффузию. В этих условиях возможно увеличение растворимости элемента на поверхности (стоках) полупроводника.

Из приведенных в таблице результатов следует, что примесь алюминия поступает в диоксид кремния в основном из окислительной атмосферы и количество ее растет с ростом температуры окисления.

Поступающие в диоксид кремния атомы алюминия частично остаются в нем, вступая в химическое взаимодействие с SiO_2 с замещением атомов кремния, остальные благодаря высокому коэффициенту диффузии достигают границы раздела $\text{SiO}_2\text{—Si}$ и переходят в подложку.

Отметим, что при окислении кремния с использованием HCl содержание примеси в формируемой структуре $\text{SiO}_2\text{—Si}$ больше, чем при окислении в сухом кислороде. Последнее обстоятельство объясняется не только за счет увеличения числа вакансий в «хлорном» процессе [13]



но и вследствие изменения зарядового состояния их в легированном полупроводнике.

Действительно, при высокой температуре из-за уменьшающейся ширины запрещенной зоны присутствие акцепторной примеси алюминия смещает уровень Ферми в направлении к уровню вакансий. Для кремния ширина зоны при температуре T может быть рассчитана по формуле

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta},$$

где $E_g(0) = 1.17$ эВ, $\alpha \cdot 10^{-4} = 4.73$ и $\beta = 636$ [6]. При $T_{\text{ок}} = 1273$ К $E_g = 0.768$ эВ и положение акцепторного уровня отрицательно заряженной вакансии $E_V + 0.60$ эВ.

При концентрации алюминия $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ вакансии становятся отрицательно заряженными ($T_{ок} \sim 1273$ К) и увеличивается вероятность их взаимодействия с ионами алюминия (образование комплекса). Поэтому концентрация примеси в структурах, полученных с использованием хлорных процессов, больше и слабо зависит от температуры окисления. В структурах, выращенных с использованием «сухого» окисления, рост числа вакансий определяется только температурой процесса окисления, поэтому концентрация примеси алюминия более сильно зависит от температуры.

Следует отметить, что при увеличении концентрации примеси в поверхностных слоях кремния $>10^{19}$ см $^{-3}$ ускоряется процесс окисления [14] и резко увеличивается скорость роста дефектов несоответствия на границе раздела SiO $_2$ —Si. Последние являются источником поверхностных состояний, которые ухудшают электрофизические параметры приборов. Возрастание скорости окисления в данном случае не сопровождается увеличением потока вакансий, поскольку примесные атомы конкурируют с межузельными атомами кремния. Таким образом, появляется ограничение для роста концентрации примеси в поверхностном слое подложки.

Как уже отмечалось, атомы алюминия, находящиеся в диоксиде кремния, при высоких температурах могут образовывать силикат алюминия, обладающий избыточным отрицательным зарядом. В пленке SiO $_2$ этот заряд может быть скомпенсирован большим одно- или двухзарядным положительным ионом, например Na $^+$ или Ca $^{2+}$, или захваченной дыркой.

Образование отрицательного заряда в диоксиде кремния при встраивании в него алюминия расчетным и экспериментальным путем подтверждено в работе [15]. Приближенный расчет методом молекулярных орбиталей по [16] дает значение примесного уровня в запрещенной зоне диоксида кремния $E_v + 1.7$ эВ. Это значение, а также концентрация алюминиевых центров близки к результатам работы [16], в которой показано, что плотность дырочных ловушек максимальна вблизи границы раздела диэлектрик—полупроводник и на расстоянии 1.0—2.0 нм равна 10^{12} — 10^{13} см $^{-2}$, а их уровень расположен на $E_v + 1.3$ эВ.

Одновременно алюминиевый центр может несколько уменьшить дефицит кислорода на границе раздела, уменьшая тем самым число оборванных связей кремния и соответственно плотность поверхностных состояний и механических напряжений.

Примесный алюминиевый центр в кристаллическом кремнии в зависимости от положения атома алюминия в решетке либо положительно заряжен, либо амфотерен, его уровни $E_v + 0.46$, $E_v + (0.17—0.23)$.

Адсорбция алюминия на грани (111) кремния приводит к формированию поверхностной структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и соответствующих поверхностных состояний, увеличивает упругость слоя кристалла вследствие образования алюминием прочных ковалентных связей с тремя атомами кремния [17].

Исходя из полученных результатов, в которых установлен высокий уровень содержания примеси алюминия в формируемых полупроводниковых структурах, а также уже известных данных о характере взаимодействия атомов алюминия с диоксидом кремния и кремнием, можно ожидать существенного влияния этого элемента на характеристики формируемых полупроводниковых приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках, 526. М. (1977).
- [2] А. Г. Дутов, В. А. Комар, Л. П. Можейко, В. В. Забродская. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, 1, 506 (1982).
- [3] Е. И. Верховский. Обзоры по электрон. техн., сер. 2. Полупроводн. приборы, 8, 44. М. (1981).
- [4] Г. А. Коковин, Н. А. Тестова, Ф. А. Кузнецов. Деп. в ВИНТИ. М. (1978). № 527-78.
- [5] У. Л. Брегг, Г. Ф. Кларингбулл. Структура минералов, 390. М. (1967).
- [6] А. Г. Дутов, С. В. Лыхин, В. С. Скуридин. А. с. 1272926 (1986).

- [7] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, 1, 455. М. (1984).
- [8] Н. А. Колобов, М. М. Самохвалов. Диффузия и окисление полупроводников, 454. М. (1975).
- [9] А. С. Березин, О. Р. Мочалкина. Технология и конструирование интегральных микросхем, 231 М. (1983).
- [10] Атомная диффузия в полупроводниках (под ред. Д. Шоу), 685. М. (1975).
- [11] Г. Е. Гладышев. ЖФХ, 64, 541 (1990).
- [12] Б. А. Вершок, С. З. Горбатов. ФТТ, 21, 508 (1979).
- [13] С. Р. Но, I. D. Plummer. J. Electrochem. Soc., 126, 1516 (1979).
- [14] R. V. Fair. J. Electrochem. Soc., 128, 1360 (1981).
- [15] S. Aronowitz, H. P. Zappe, C. Hu. Appl. Phys. Lett., 54, 1317 (1989).
- [16] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел, 1, 382. М. (1983).
- [17] Б. А. Нестеренко. В кн.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников, 66. Новосибирск (1975).

Редактор В. В. Чалдышев
