

ВЛИЯНИЕ НИТРИДИЗАЦИИ НА РАДИАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МДП СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

П. В. Кучинский, В. М. Ломако, А. П. Петрунин, С. П. Патракеев,
И. Н. Суриков, Л. Н. Шахлевич

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины, 274001, Черновцы, Украина
(Получена 24 февраля 1993 г. Принята к печати 26 марта 1993 г.)

Изучено влияние нитридации структуры кремний—диэлектрик в процессе изготовления МДП структур на профиль распределения электрически активных центров в приповерхностной области кремния, генерационное время жизни носителей заряда, плотность поверхностных состояний и их изменение при облучении гамма-квантами ^{60}Co . Исследовано влияние технологии получения кремния (выращенного по методу Чохральского и нейтронно-легированного) на электрофизические свойства границы раздела диэлектрик—полупроводник и их изменение при облучении.

Установлено, что насыщение границы раздела кремний—диэлектрик азотом не ухудшает ее электрофизических свойств. В то же время в нитридованных МДП структурах наблюдается уменьшение скорости деградации времени жизни неосновных носителей заряда.

Несмотря на возросший в последнее время интерес к изучению поведения азота на границе Si—SiO_2 и в кремнии, его электрические, рекомбинационные свойства, роль в процессах дефектообразования изучены слабо. На сегодняшний день установлено, что присутствие азота в кремнии и на границе раздела диэлектрик—полупроводник приводит к существенному изменению их свойств $[^{1-6}]$. Показано, что введение азота оказывает блокирующий эффект на генерацию дислокаций, уменьшает эффективность образования термодиффектов в кремнии $[^{1-6}]$, улучшает химические и электрические свойства границы Si—SiO_2 $[^5]$. В то же время в отличие от других элементов V группы менее 1% атомов азота проявляют электрическую активность $[^2]$.

Роль азота, процесса нитридации в образовании электрически активных дефектов в кремнии и на границе раздела при воздействии жестких видов излучений практически не изучена.

В данной работе приведены результаты исследования влияния нитридации структуры кремний—диэлектрик в процессе изготовления МДП структур на электрофизические свойства границы кремний—диэлектрик и их изменение при облучении гамма-квантами ^{60}Co . Для сравнения аналогичные исследования проведены и для структур, не прошедших нитридацию. Также изучено влияние технологии получения кремния, выращенного по методу Чохральского с концентрацией кислорода больше $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и нейтронно-легированного кремния (НЛК) с концентрацией кислорода меньше 10^{17} см^{-3} , на электрофизические свойства границы раздела диэлектрик—полупроводник и их изменение при облучении гамма-квантами ^{60}Co .

Исследовались МДП структуры, изготовленные на основе $n\text{-Si}$ с $\rho = 4 \div 7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Процесс нитридации включал высокотемпературную обработку образцов в атмосфере NH_3 . Особенности структур и их параметры представлены в таблице. Качество границы раздела диэлектрик—полупроводник

№ п.п	№ партии	Материал подложки	Особенности изготовления и параметры диэлектрика	$N_{ss}, \text{см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$	τ_g
1	25	КЭФ-4.5	(SiO ₂ — 120 Å) + (Si ₃ N ₄ — 1200 Å)	$1.4 \cdot 10^{11}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
2	14	КЭФ-4.5	(SiO ₂ — 120 Å) + нтрд + (Si ₃ N ₄ — 1200 Å)	$2.8 \cdot 10^{11}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$
3	5	КЭФ-7.6	(SiO ₂ — 100 Å) + нтрд + (Si ₃ N ₄ — 1000 Å)	$2.6 \cdot 10^{11}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$
4	11	НЛК-6	(SiO ₂ — 100 Å) + нтрд + (Si ₃ N ₄ — 1000 Å)	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Примечание. нтрд — нитридизация.

и изменение ее электрофизических свойств при облучении определяли на основании измерений:

— профиля распределения электрически активных центров в прилегающей области кремния $N(x)$;

— плотности поверхностных состояний (ПС) N_{ss} ;

— генерационного времени жизни неосновных носителей заряда τ_g .

Определение концентрационного профиля легирования приповерхностной области полупроводника проводилось методом второй гармоники [7]:

$$N(x) = I_0^2 (4q\epsilon_0\epsilon_s\omega^2 U^{2\omega})^{-1},$$

$$x = \epsilon_0\epsilon_s\omega U^m i_0^{-1} - d_i,$$

где x — ширина обеднения; d_i — толщина диэлектрика; ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника; i_0 — плотность тока с частотой ω , протекающего через исследуемую структуру; U^m , $U^{2\omega}$ — амплитуды напряжения первой и второй гармоники регистрируемого сигнала.

Расчет профилей легирования вплоть до поверхности проводился по модели, предложенной в [8]. Плотность поверхностных состояний $N_{ss}(\Psi)$ определялась из анализа экспериментальных ВЧ- и квазистатических $C-V$ -кривых и сравнения их с идеальными [9].

$$N_{ss}(\Psi) = q^{-1} [C_{LF}C_i(C_i - C_{LF})^{-1} - C_{HF}C_i(C_i - C_{HF})^{-1}],$$

где Ψ — поверхностный потенциал; C_i — емкость окисла, C_{LF} , C_{HF} — низкочастотная и высокочастотная (квазистатическая) емкости МДП структуры.

Генерационное время жизни носителей заряда определялось из анализа неравновесных ВЧ- $C-V$ -зависимостей при линейном изменении напряжения в диапазоне $10^{-2} \div 4 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ [10].

На рис. 1 представлены профили распределения концентрации носителей в приповерхностной области кремния для структур партий 5 и 11 (а) и партий 25 и 14 (б) соответственно. Видно, что для всех структур наблюдается обеднение приповерхностной области основными носителями заряда. Однако уже при $x \gg 0.5$ мкм концентрация носителей выходит на уровень, задаваемые легирующей примесью. При этом исходный профиль концентрации носителей в структурах не определяется процессом нитридации и не зависит от метода получения материала подложки и соответственно его структурного совершенства. Как и следовало ожидать, на основании данных по скорости удаления носителей в объеме кремния [11] облучение образцов дозами до $3 \cdot 10^{16}$ рад практически не уменьшает концентрации носителей в области $x \gg 0.5$ мкм (рис. 1, а). В то же время в приповерхностной области ($x \leq 0.2$ мкм) наблюдается заметное уменьшение концентрации носителей при дозе $3 \cdot 10^6$ рад. Оценка скорости удаления носителей дает величину $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Столь большая величина скорости удаления носителей при облучении γ -квантами ^{60}Co может быть связана с уменьшением порога дефектообразования в приповерхностной области кремния [12]. Как видно из рис. 1, а, изменение концентрации носителей при облучении не зависит от

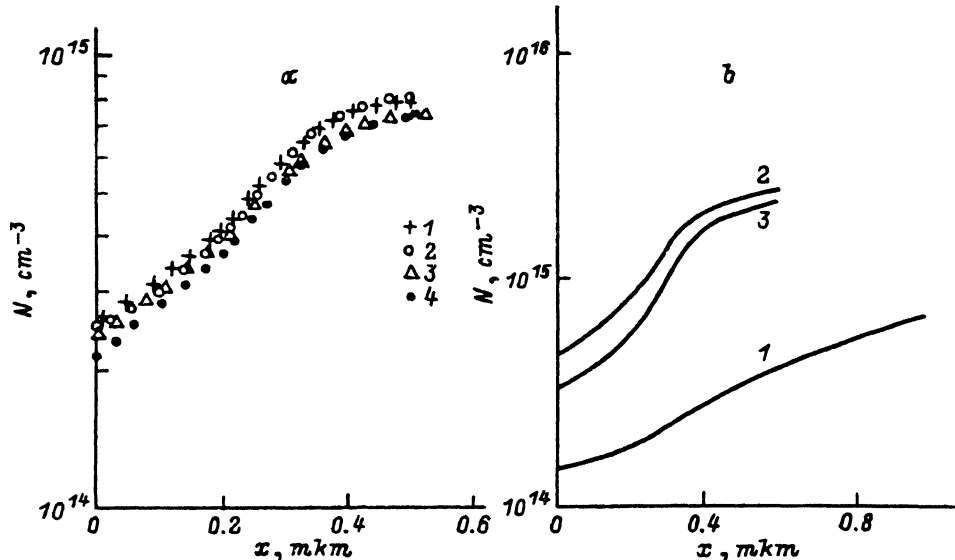


Рис. 1. Изменение профиля электрически активных центров в приповерхностной области кремния НЛК и марки КЭФ в зависимости от дозы облучения D гамма-квантами ^{60}Co . a — НЛК (1, 2), КЭФ (3, 4). D , рад: 1, 3 — 0; 2, 4 — $3 \cdot 10^6$. b — КЭФ. D , рад: 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^6$, 3 — 10^7 .

метода получения материала (НЛК или марки КЭФ) и соответственно от содержания кислорода в исходных подложках.

Обращает на себя внимание тот факт, что на ряде структур как прошедших нитридизацию, так и без нитридизации при облучении ($D = 10^6 + 10^7$ рад) наблюдается возрастание концентрации носителей заряда (рис. 1). Это явление может быть связано с активацией облучением донорных центров, созданных в процессе термообработки. Концентрация таких центров достигает $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Определение плотности поверхностных состояний для структур в исследуемых партиях показало, что в диапазоне изменения поверхностного потенциала $0.1 < \Psi_s < -0.30$ эВ ее величина лежит в пределах $6 \cdot 10^{10} + 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. На рис. 2 представлены зависимости плотности состояний в запрещенной зоне для структур партий 14 и 25, соответственно прошедших нитридизацию и без нитридизации. Видно, что спектральное распределение плотности поверхностных состояний до облучения не зависит от процесса нитридизации. При этом не наблюдается зависимости плотности состояний, их распределения от метода получения исходного кремния. Таким образом, величина $N_{ss}(\Psi_s)$ определяется, по-видимому, качеством подготовки поверхности кремния. Как видно из рис. 2, нитридизация границы раздела диэлектрик—полупроводник приводит к подавлению эффективности введения поверхностных состояний, не изменяя их спектрального распределения. На рис. 3 представлена зависимость плотности состояний, обусловленных облучением ($\Delta N_{ss} = N_{ss}^D - N_{ss}^0$), от дозы гамма-квантов для образцов без нитридизации (1) и прошедших нитридизацию (2). Видно, что процесс нитридизации границы раздела диэлектрик—полупроводник изменяет характер дозовой зависимости $\Delta N_{ss}(D)$ и существенно уменьшает эффективность генерации облучением поверхностных состояний. В то же время, как следует из полученных данных, метод изготовления исходного кремния (НЛК с концентрацией кислорода $< 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и, выращенного по методу Чохральского с концентрацией кислорода $> 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) не определяет радиационно-индуцированную эффективность введения поверхностных состояний.

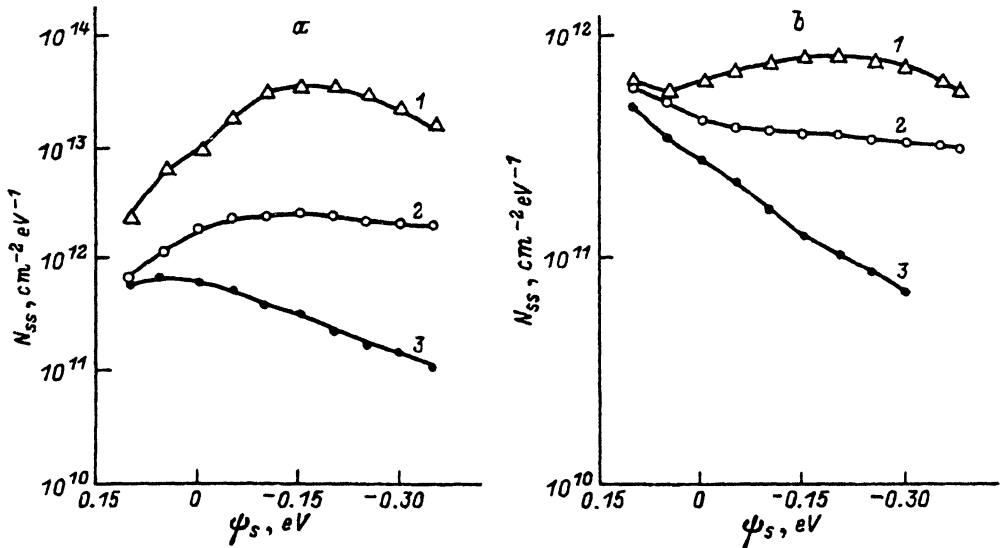


Рис. 2. Плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне для МДП структур, прошедших нитридацию (b), и без нитридации (a). D , рад: 1 - 10^7 , 2 - $5 \cdot 10^6$, 3 - 0.

Результаты изучения времени жизни носителей заряда (см. табл.) показывают, что величина τ_{go} практически не определяется технологическими особенностями изготовления границы раздела диэлектрик—полупроводник. Для всех образцов в исследованных партиях τ_{go} лежит в диапазоне ($5 \cdot 10^{-5} \div 5 \times 10^{-4}$) с. Исключение составляют структуры, изготовленные на основе НЛК, для которых $\tau_{go} = 1.3 \cdot 10^{-3}$ с. Однако этот результат нуждается в дополнительном подтверждении.

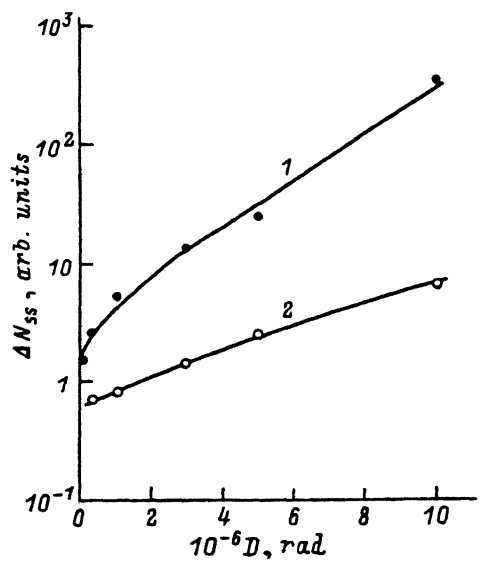


Рис. 3. Зависимость плотности поверхностных состояний от дозы облучения для структур, прошедших нитридацию (2), и без нитридации (1).

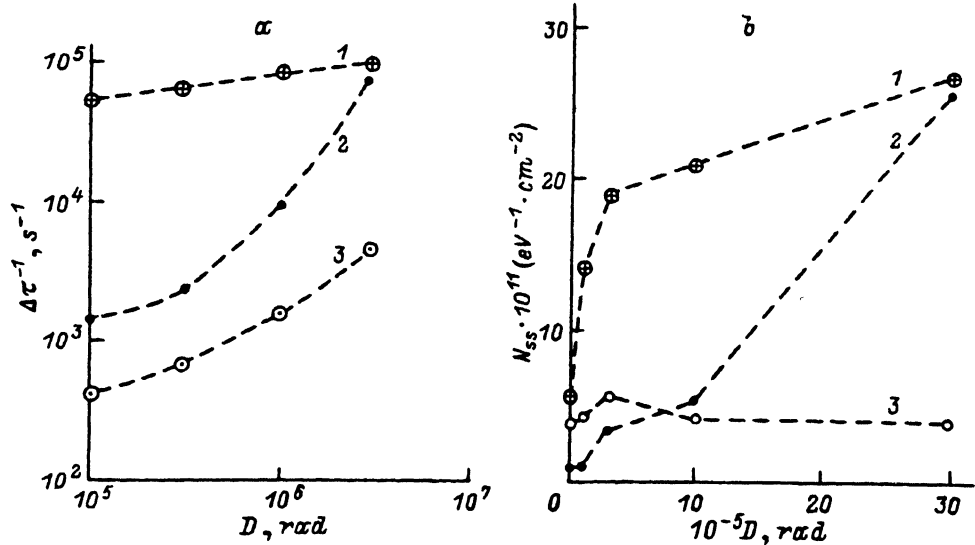


Рис. 4. Зависимость генерационного времени жизни носителей (а) и плотности поверхностных состояний (б) для МДП структур: 1 — обработка в трихлорэтилене, 2 — без нитридации, 3 — с нитридацией.

Следует отметить, что наблюдаемые колебания значений τ_{go} в исследованных партиях не коррелируют ни со значениями величин плотности состояний для соответствующих образцов, ни с концентрацией носителей заряда. Можно предположить, что τ_{go} в исследованных структурах определяется дефектами в приповерхностной области, концентрация которых существенно меньше концентрации носителей заряда и эффективной концентрации ловушек, обусловленных поверхностными состояниями.

Так как в простейшем случае $\tau_g \sim N_t^{-1}$, где N_t — концентрация рекомбинационных центров, вводимых облучением, то целесообразно проанализировать изменение величины $\Delta(\tau_g^{-1}) = \tau_g^{-1} - \tau_{g0}^{-1}$ с дозой облучения (рис. 4). В общем случае изменение $\Delta(\tau_g^{-1})$ с дозой облучения будет обусловлено двумя составляющими: поверхностной $\Delta(\tau_{gs}^{-1})$ и объемной $\Delta(\tau_{gv}^{-1})$. Сумма этих величин $\Delta(\tau_{gs}^{-1} + \Delta(\tau_{gv}^{-1}))$ определяет закон изменения времени жизни носителей заряда при облучении. Известно, что $\Delta(\tau_{gv}^{-1}) = k_{vg}D$, где k_{vg} — коэффициент радиационного изменения жизни носителей заряда, величина которого пропорциональна скорости образования радиационных дефектов. Как правило, при небольших степенях компенсации материала подложки изменение $\Delta(\tau_{gv}^{-1})$ линейно с дозой облучения. Закономерность изменения N_{ss} с дозой облучения определяет поведение $\Delta(\tau_{gs}^{-1})$ при облучении.

Таким образом, при потоках облучения, когда наблюдается насыщение поверхностной составляющей или несущественна ее величина, следует ожидать линейного закона изменения $\Delta(\tau_g^{-1})$ с дозой облучения. В этом случае деградация τ_g определяется величиной k_{vg}^v . Сказанное хорошо подтверждается поведением $\Delta(\tau_g^{-1})(D)$ для структур, прошедших нитридацию, для которых в исследованном диапазоне доз облучения практически не наблюдается изменений плотности состояний (рис. 4). Значение коэффициента радиационного изменения τ_{gv} определено как $k_{vg}^v = 10^{-12}$ см 2 /с ($n_0 \approx 10^{15}$ см $^{-3}$).

Указанная величина k_g более чем на порядок меньше коэффициента радиационного изменения времени жизни неосновных носителей заряда, определенного при изучении рекомбинации [11].

Другой крайний случай — значительное изменение плотности поверхностных состояний при начальных потоках облучения. Как видно из рис. 4, для структур, обработанных в атмосфере трихлорэтилена, наблюдается резкое возрастание плотности состояний на начальных дозах облучения. Соответственно и изменение τ_g^{-1} практически на два порядка больше, чем для образцов с малой эффективностью образования поверхностных состояний. Незначительное изменение плотности состояний при последующем облучении (рис. 4, *b*, кривая 1) приводит к тому, что τ_g^{-1} с дальнейшим увеличением дозы практически не изменяется.

Таким образом, подавление эффективности введения поверхностных состояний в нитридизованных МДП структурах приводит к уменьшению скорости деградации генерационного времени жизни носителей заряда. Как видно из рис. 4, разница в коэффициентах деградации τ_g для структур с нитридизацией и без нее составляет порядок. Установлено, что изменение τ_g с дозой облучения не зависит от материала подложки (НЛК, КЭФ).

Таким образом, насыщение границы раздела кремний — диэлектрик азотом не приводит к ухудшению ее электрофизических свойств. В приповерхностной области атомы азота не проявляют себя как активные доноры и не изменяют концентрации основных носителей заряда; не участвуют в образовании рекомбинационных центров, определяющих время жизни неосновных носителей; не способствуют генерации поверхностных состояний. В то же время в нитридизованных МДП структурах наблюдается эффективное подавление образования поверхностных состояний при облучении и соответственно уменьшение скорости деградации времени жизни неосновных носителей заряда.

На сегодняшний день в литературе обсуждаются несколько моделей образования поверхностных состояний при облучении [13, 14]. Среди них модель разрыва связи Si—OH при облучении с образованием атомов трехвалентного кремния, создающего локализованные состояния в запрещенной зоне кремния. В другой модели образование атомов трехвалентного кремния связывается с разрывом при облучении деформированной связи Si—O. Соответственно число деформированных связей Si—O и связей Si—OH на границе Si—SiO₂ в исходных структурах определяет эффективность генерации поверхностных состояний при облучении. Однако в [15] отмечается, что присутствие групп OH в ряде случаев приводит к уменьшению эффективности генерации N_{ss} при облучении вследствие пассивирующего действия ионов гидроксила или снижения количества деформированных связей Si—O.

Исследование методами масс-спектропии вторичных ионов, оже-спектропии [16, 17] позволило установить, что в процессе нитридизации при $E > 100^\circ \text{C}$ и давлении NH₃ свыше 10⁻³ мбар наблюдается диффузия азота через тонкие пленки SiO₂ (~130 Å). При этом азот может собираться на границе раздела Si—SiO₂. Диффузия и диссоциация групп NH_x в процессе нитридизации приводит также и к загрязнению окисла и границы раздела Si—SiO₂ водородом. Однако, как показывают экспериментальные результаты [17], концентрация и профиль распределения водорода в образцах, прошедших нитридизацию, и без нитридизации практически не различаются. Отмечается также, что концентрация водорода к границе Si—SiO₂ уменьшается как в нитридизованных структурах, так и в структурах, не прошедших нитридизацию.

Следовательно, наиболее вероятной причиной уменьшения эффективности генерации поверхностных состояний в МДП структурах, прошедших нитридизацию, при облучении является уменьшение числа деформированных связей Si—O на границе Si—SiO₂. В процессе нитридизации связи Si—O существенно модифицируются за счет образования соединений SiN_xO_y. Помимо этого,

азот может существенно препятствовать атомной релаксации с образованием состояний при разрыве связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T. Abe, N. Masui, N. Harada, J. Chikawa. Defects and Properties of Semiconductors: Defects Engineering, 185. Tokyo (1987).
- [2] Y. Tokumaru, H. Okyshi, H. Masui, T. Abe. Japan. J. Appl. Phys., 21, 443 (1982).
- [3] L. Jastrebski, G. W. Cullen, R. Saydan, G. Harbeke, I. Logowski, S. Vecrumba, W. N. Henry. J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci. a. Techn., 134, 466 (1987).
- [4] G. Lo, D. K. Shin, W. Ting, D. L. Kwong. Electron. Lett., 25, 1403 (1989).
- [5] B. Balland, A. Glachant, J. C. Bureau, C. Plossu. Thin Sol. Films, 190, 103 (1990).
- [6] H. U. Habermeier. II Int. Autumn Meeting Proc. Getter. a. Defect Eng. Semicond. Techn., 72 (1987).
- [7] E. Nicollian, M. Hanes, J. Brews. IEEE Trans. Electron. Dev., 20, 380 (1973).
- [8] K. Ziegler, E. Klausmann, S. Kar. Sol. St. Electron., 18, 189 (1975).
- [9] M. Kuhn. Sol. St. Electron., 13, 843 (1970).
- [10] R. F. Pierret. IEEE Trans Electron. Dev., 7, 869 (1972).
- [11] И. Д. Конозенко, А. К. Семенюк, В. И. Хиврич. Радиационные эффекты в кремнии. Киев (1974).
- [12] В. В. Емцев, Т. В. Машовец. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М. (1981).
- [13] C. T. Sah. IEEE Trans. Nucl. Sci., 23, 1563 (1976).
- [14] F. J. Grunthaler, P. J. Grunthaler, J. Maserjan. IEEE Trans. Nucl. Sci., 29, 1462 (1982).
- [15] Ф. П. Коршунов, Ю. В. Богатырев, В. А. Вавилов. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск (1986).
- [16] B. Balland, A. Glachant, J. C. Bureau, C. Plossu. Thin Sol. Films, 103, 128 (1990).
- [17] A. Glachant, B. Balland, A. Ronda, J. C. Bureau, C. Plossu. Surf. Sci., 305, 287 (1988).

Редактор Т. А. Полянская
