

МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ СЛОЕВ SiO_2 НА ИСХОДНОЙ ГИДРОГЕНИЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© О.В.Романов, Н.Е.Бершев

Научно-исследовательский институт физики,
198904 Петродворец, Россия
(Получена 19 декабря 1994 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Понимание характера и природы дефектной структуры тонких и сверхтонких слоев диоксида кремния SiO_2 на кремнии непосредственно определяет не только глубину наших фундаментальных представлений о специфическом состоянии квазидвумерного диэлектрика, но также существенно влияет на развитие новейшей технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС) следующего поколения на основе МДП элементов [1,2]. К сожалению, из-за отсутствия адекватных методов исследования до настоящего времени отсутствуют детальные и достоверные сведения об общей и тонкой структуре в распределении донорных и акцепторных собственных ловушек по толщине не только сверхтонких ($d_i = 1 \div 10$ нм), но и тонких ($d_i = 1 \div 200$ нм) слоев SiO_2 на Si [2,3].

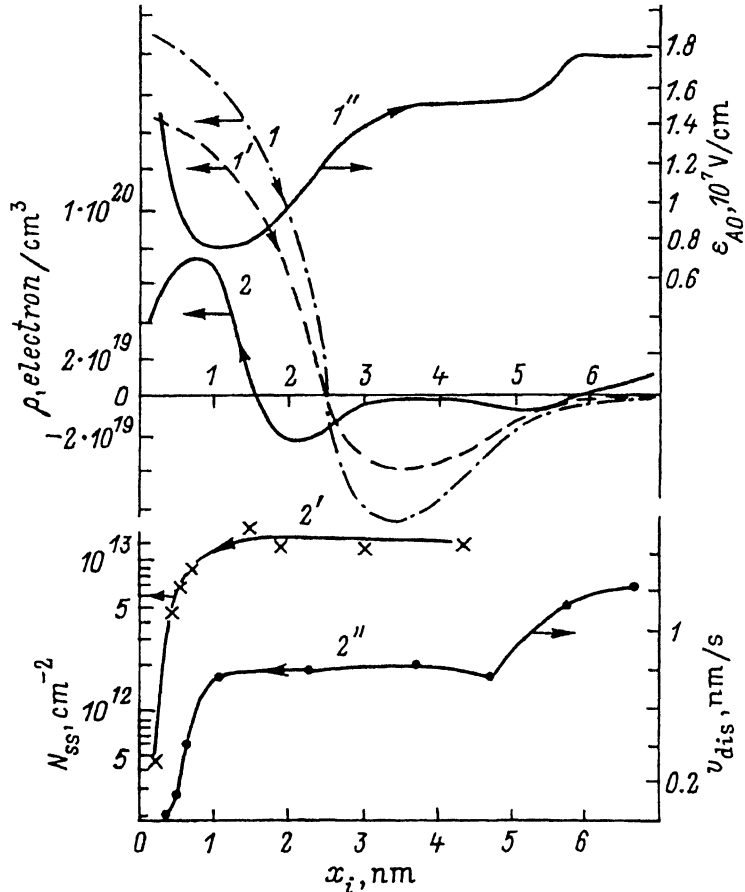
Цель настоящей работы — экспериментальное изучение *in situ* электронных, электрических и физико-химических свойств сверхтонкого аморфного слоя анодного диоксида кремния ($d_i < 10$ нм) и его границы раздела (ГР) с матрицей монокристаллического кремния как в процессе формирования слоя низкотемпературного диэлектрика непосредственно в ходе анодного окисления, так и при его послыльном прецизионном растворении. Для этого использовался оригинальный метод комплексного эффекта поля в электролитах (КЭПЭ) [4-7], который позволяет в ходе анодного окисления в водном электролите, а затем и последующего химического растворения анодного оксида (AO) SiO_2 измерять высокочастотные ($f = 1$ МГц) вольт-фарадные (ВЧ-ВФХ), квазистатические вольт-фарадные (КС-ВФХ) и вольт-амперные (ВАХ) характеристики системы Si/SiO₂. В качестве подложки использовались пластины *p*-Si (6÷8 Ом·см) с ориентацией (100), прошедшие промышленный цикл планарной технологии, включая и термическое окисление. Безокисная гидрогенизованная исходная поверхность образцов

получалась после их обработки в водном растворе на основе HF [8-9] непосредственно перед началом эксперимента. Регистрируемые методом КЭПЭ характеристики позволяют в ходе формирования, а затем и последующего удаления сверхтонкого или тонкого слоя диэлектрика определять: распределение локальной объемной плотности донорных и акцепторных ловушек в диапазоне $\rho(x_i) = 10^{15} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ по глубине слоя x_i с разрешением около 0.1 нм; плотность (N_{ss}) и энергию (E_{ss}) быстрых поверхностных состояний (БПС); константу анодирования (F , см/В) или напряженность электрического поля формирования диэлектрической пленки ($\epsilon_{AO} = 1/F$, В/см); скорость химического растворения диэлектрика (v_{dis}) и ее распределение по толщине слоя ($v_{dis}(x_i)$); уровень легирования полупроводниковой матрицы в приповерхностном слое (N_A, N_D) на глубине дебаевского радиуса экранирования и ряд других характеристик [4-8]. Все эксперименты проводились в специально подобранном водном электролите на основе дважды дистиллированной воды.

Стационарный поверхностный потенциал V_s^0 исходной гидрогенизированной поверхности p -Si соответствовал состоянию обеднения $V_s^0 = +0.42 \div 0.44 \text{ В}$, что, по нашему мнению, может указывать на частичную ионизацию адсорбированных атомов водорода на уровне $Q(\text{H}^+) = +1 \cdot 10^{11} \text{ электрон/см}^2$. Контролируемая замена гидридного покрытия (Si-H) на гидроксидное (Si-OH) в пределах одного монослоя сопровождается изменением стационарного электродного потенциала кремния на величину $\Delta V_{rec} = 0.2 \div 0.3 \text{ В}$ в сторону анодных значений.

Результаты обработки данных, полученных на серии образцов (кривые 1, 1', 1'', 2), а также типичных данных для конкретного образца (кривые 2', 2'') приведены на рисунке. Их анализ позволяет отметить следующее.

1. Распределение плотности электрически активных дефектов в SiO_2 , полученные *in situ* в ходе его непосредственного формирования (см. кривые 1, 1'), включают две пространственно разделенные субобласти. Ближе к матрице монокристаллического кремния ($0 < x_i < 2.5 \text{ нм}$) локализована субобласть аномально высокой плотности донорных ловушек со значениями $\rho = +(1 \div 2) \cdot 10^{20} \text{ электрон/см}^3$. Остальную часть ультратонкой пленки диоксида занимает субобласть акцепторных ловушек, с $\text{max } \rho = -(5 \div 6) \cdot 10^{19} \text{ электрон/см}^3$ на толщине $3 \div 4 \text{ нм}$ и с последующим снижением плотности заряда до $\rho = -(2 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ электрон/см}^3$ у внешней границы раздела $\text{SiO}_2/\text{электролит}$ (воздух). Во времени наблюдалась релаксация плотности этих электрически активных структурно-химических дефектов в сторону уменьшения их плотности уже через 100-200 с с момента завершения формирования очередного нанослоя SiO_2 (сравните 1 и 1'). Через 100 ч хранения образцов в лабораторной атмосфере при $T = 293 \text{ К}$ происходит не только дальнейшее уменьшение объемной плотности собственных ловушек в диоксиде кремния, у его внутренней границы раздела Si/SiO_2 , но и появление дополнительных субобластей локализации повышенной плотности донорных и акцепторных ловушек вблизи внешней ГП $\text{SiO}_2/\text{воздух}$ (см. кривую 2). Последнее качественно согласуется с нашими аналогичными результатами, полученными методом КЭПЭ для различных по технологии тонких слоев термического



Изменение параметров системы p -Si/SiO₂ в ходе прецизионного формирования (1, 1', 1'') и удаления (2, 2', 2'') ультратонкого слоя анодного диоксида кремния: 1, 1' — распределение по толщине пленки диоксида плотности донорных и акцепторных ловушек непосредственно в момент завершения формирования очередного нанослоя SiO₂ и через 100–200 с соответственно; 1'' — напряженность электрического поля формирования анодного диоксида кремния; 2 — распределение по толщине пленки SiO₂ плотности донорных и акцепторных ловушек через 100 ч хранения образцов в лабораторной атмосфере при $T = 293$ K; 2' — плотность ВПС на дискретном уровне $E_{ss} - E = 0.7$ эВ; 2'' — скорость химического растворения пленки.

SiO₂ [10]. Отсюда можно утверждать, что область B локализации собственных ловушек и в термических пленках SiO₂ [10] является результатом их взаимодействия с атмосферой (H₂O₂, O₂, CO₂) при хранении. Таким образом, вышеизложенные результаты подтверждают для новой системы Si/анодный SiO₂ установленные нами ранее как общую трехслойную (слои A, B, C), так и тонкую структуру распределения собственных ловушек по толщине тонких и ультратонких слоев SiO₂ на Si независимо от их происхождения [10].

2. С распределением по толщине плотности донорных и акцепторных ловушек в слое сверхтонкого анодного SiO₂ коррелирует изменение напряженности электрического поля формирования диоксида (см.

кривую I''), определявшаяся из соотношения

$$\varepsilon_{AO} = \frac{\lim V - V_{FB} - (E_F - E_v)/q}{x_i}, \quad (1)$$

где $\lim V$ — предельный электродный потенциал анодного окисления; V_{FB} — электродный потенциал плоских зон; $E_F - E_v = 0.25 \text{ эВ}$ для нашего материала $p\text{-Si}(6 \div 8 \text{ Ом} \cdot \text{см})$. Эта важная характеристика диэлектрического нанослоя имеет минимум в области формирования субслоя донорных ловушек аномально высокой плотности, выходит на промежуточную полку при формировании основной части следующего субслоя акцепторных ловушек, а после его завершения выходит на максимальный уровень насыщения $\varepsilon_{AO} \simeq (1.7 \div 1.9) \cdot 10^7 \text{ В/см}$, который хорошо согласуется с предельным полем электрического пробоя совершенных пленок термического SiO_2 [1,2,11–13].

3. Уменьшение изначально высокой плотности БПС $N_{ss} \simeq 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ на специфическом для данной ГР дискретном уровне $E_{ss} - E_v = 0.7 \text{ эВ}$, по нашим данным (см. кривую $2'$), четко коррелирует с удалением в ходе химического растворения субслоя с аномально высокой плотностью донорных ловушек вблизи ГР Si/SiO_2 , что определенно указывает на их физико-химическую взаимосвязь, возможно, в рамках модели, предложенной в [14].

4. Поведение скорости химического растворения супертонкого слоя SiO_2 по мере его удаления (см кривую $2''$) по своему общему виду подтверждает ранее полученные результаты на тонких слоях термических оксидов [10]. Она имеет максимум у внешней границы ультратонкого диоксида SiO_2 , стабилизируется в его средней части и спадает до весьма низких значений у внутренней границы раздела системы Si/SiO_2 . Обнаруженная нами закономерность общего характера зависимости $v_{\text{dis}}(x_i)$ для различных по происхождению и толщине пленок собственного аморфного окисла на монокристаллической матрице кремния имеет фундаментальную физико-химическую связь с природой и распределением собственных ловушек, которую мы обсудим в следующих публикациях.

Таким образом, благодаря уникальным возможностям метода КЭПЭ, в данной работе удалось впервые с высоким пространственным разрешением получить многоплановую картину скоррелированного распределения по толщине и изменения во времени электронных (N_{ss} , E_{ss} , ρ), электрических (ε_{AO}) и структурно-химических (v_{dis}) параметров для ультратонких ($d_i \simeq 7 \text{ нм}$) пленок аморфного SiO_2 на Si . Полученная информация наглядно демонстрирует взаимосвязь дефектной структуры ультратонкого диэлектрика с электронными свойствами самого квазидвумерного диэлектрика и его ГР с полупроводниковой матрицей, что позволяет с новых позиций подойти в разработке базовых представлений об этой системе.

Список литературы

- [1] Е.Н. Nicollian, J.R. Brems. *MOS Physics and Technology* (J.Wiley, N.Y., 1982).
- [2] *Instabilities in Silicon Devices*, ed. by G. Barbotin, A. Vapaille (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [3] V.K. Adamchuk, V.V. Afanasév. *Prog. Surf. Sci.*, **41**, 111 (1992).

- [4] W.H. Brattain, P.J. Boddy. *Electrochem. Soc.*, **109**, 574 (1962).
- [5] О.В. Романов, П.П. Коноров. **8**, 13 (1966).
- [6] O.V. Romanov. *Anal. de Fis., Ser.* **86**, 34 (1990).
- [7] O.V. Romanov, A.M. Belygh, E.L. Krasnov, V.I. Kalenik. *Burf. Sci.*, **269/270**, 1032 (1992).
- [8] О.В. Романов, С.Н. Султанмагомедов. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия*, **10**, 46 (1980).
- [9] J.M.C. Thornton, R.H. Williams. *Semicond.Sci. Techn.*, **4**, 847 (1989).
- [10] О.В. Романов, И.А. Котов. *ФТП*, **30**, 707 (1996).
- [11] S. Yoon, M.H. White. *J. Electron. Mater.*, **19**, 487 (1990).
- [12] В.В. Игнатъев, С.П. Трунов. *Электрон. техн., сер. 3, Микроэлектроника*, **3** (127), 58 (1988).
- [13] H. Fukuda, K. Iwabuchi, S. Ohno. *Jap. J. Appl. Phys. (2)*, **27**, 2164 (1988).
- [14] A. Goetzberger, V. Heine, E.H. Nicollian. *Appl. Lett.*, **12**, 95 (1968).

Редактор В.В. Чалдышев

«In-situ» monitoring of *H*-terminated silicon surface superthin oxidation and etch-back processes

O.V. Romanov, N.E. Bershev

St.Petersburg State University, 198216 St.Petersburg, Russia
