

Влияние СВЧ плазменной микрообработки на электронные свойства поверхности кристаллов кремния (100)

© Р.К. Яфаров, С.А. Климова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: pirpc@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 20 июня 2013 г.)

Рассмотрены возможности активного формирования электронных свойств поверхности полупроводниковых кристаллов за счет изменения условий их поверхностной обработки. Исследованиями поперечного электронного транспорта в гетероструктурах на основе кристаллов кремния (100) и туннельно-тонкой пленки аморфного гидrogenезированного карбида кремния показано, что вид вольт-амперных характеристик таких структур определяется различной плотностью ненасыщенных поверхностных связей, которые образуются при получении атомно-чистой поверхности кремниевых кристаллов заданной ориентации с использованием высокоионизированной СВЧ плазменной микрообработки в различных плазмообразующих средах.

Введение

Развитие нанoeлектроники, связанное с общей тенденцией к миниатюризации полупроводниковых приборов и элементов интегральных схем, неуклонно приводит к тому, что структура поверхности и границ раздела играет определяющую роль в работе соответствующих устройств. Поэтому при использовании одних и тех же полупроводниковых материалов возможно получение не только различных по характеристикам однотипных приборов, но и различных по их функциональному назначению. Причиной этого является использование различных методов поверхностной обработки полупроводниковых кристаллов, которые могут приводить к модификации и кардинальному изменению электронных свойств поверхности. При любых поверхностных обработках полупроводниковые кристаллы-подложки помимо собственных поверхностных состояний, обусловленных прерыванием периодичности потенциала кристаллической решетки, приобретают и другие, несобственные поверхностные состояния, обусловленные возмущением потенциала идеальной атомно-чистой поверхности. Такие поверхностные состояния локализуются вблизи дефектов, их порождающих, и связаны прежде всего с используемыми методами обработки. Подобная электронная модификация проявляется в ослаблении явлений, связанных с использованием эффектов поля, люминесценции, фото- и поверхностной проводимости, в изменении работы выхода [1,2]. Однако, с другой стороны, это позволяет в определенной степени активно формировать электронные свойства поверхности полупроводниковых кристаллов-подложек, придавая новые электрофизические и функциональные свойства устройствам, созданным на их основе.

В производстве кремниевых интегральных схем выбор кристаллографической ориентации кристаллов-подложек предопределен особенностями строения решетки полупроводникового материала и изготавливаемых на его основе приборов. Так, традиционно биполярные схемы формируют на подложках кремния с

ориентацией (111), а МОП-приборы — на подложках кремния с ориентацией (100). Это обусловлено тем, что плотность поверхностных состояний на подложках с ориентацией (100) почти на порядок меньше по сравнению с ориентацией (111) [3]. Естественно предположить, что это различие в поверхностных структурах может оказать влияние и на результаты модификации их электронных свойств в процессах плазменной обработки при получении атомно-чистых поверхностей и создании интегральных схем (ИС).

В связи с вышеизложенным, целью работы являлось исследование влияния СВЧ плазменной микрообработки в различных химически активных газовых средах на электронные свойства поверхности монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100).

1. Методика и результаты экспериментов

Эксперименты проводились в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника, описанного в работе [4]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля, соответствующие возникновению в зоне газового разряда электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР), составляли соответственно 250 W и 875 Gs. Давление рабочих газов в процессе плазменной обработки было равным 0.1 Pa и обеспечивало выполнение условий ЭЦР, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5% [5].

В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния Si (100) *p*-типа с удельным сопротивлением 0.01–0.02 $\Omega \cdot \text{m}$. В качестве рабочих газов для травления пластин кремния, пассивированных тонкой пленкой естественного окисла, использовались хладон-14 и аргон. Величины ускоряющих напряжений на подложкодержателе в процессах плазменного травления были фиксированными и составляли — 100 V. В соответствии с природой используемого рабочего газа

процесс плазменной обработки в установке осуществляется следующим образом. После предварительного вакуумирования через реактор производится прокачка соответствующего плазмообразующего газа. В созданной под действием СВЧ-электромагнитных волн правосторонней круговой поляризации и внешнего магнитного поля продольно намагниченной плазме электроны, ионы, радикалы плазмообразующего газа переносятся потоком или дрейфуют при приложении внешнего электрического поля к пластине и осуществляют ее микрообработку. Обработка кремниевой гетероструктуры с естественным окислом осуществляется в режимах ионно-плазменного травления в случае использования аргона или реактивного ионно-плазменного травления в случае использования хладона-14. Распыленные поверхностные атомы кремния при ионно-плазменном травлении и образующиеся летучие кремнийсодержащие продукты реакций в случае реактивного ионно-плазменного травления откачиваются вакуумной системой. После плазменной очистки кристаллов кремния в одном вакуумном технологическом цикле осуществлялось осаждение в СВЧ-плазме смеси паров этанола и моносилана пленочных структур аморфного гидрогенизированного карбида кремния ($a\text{-SiC:H}$) толщиной 10 нм. Затем на поверхность гетероструктуры методом вакуумного термического осаждения наносились металлические контакты диаметром 2 мм.

В полученных структурах исследовался поперечный электронный транспорт с прямой полярностью подключения к источнику питания. Измерения вольт-амперных

характеристик (ВАХ) производились с использованием анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A (Agilent Technologies, США). Измерялись ВАХ образцов при изменении внешнего напряжения в интервале от 0 до 10 В в прямом и обратном направлениях.

На рис. 1 приведены в логарифмических координатах ВАХ поперечного электронного транспорта в пленочных структурах $a\text{-SiC:H}$, осажденных в одних и тех же режимах в СВЧ-плазме на кристаллах кремния (100) после их травления в различных плазмообразующих газовых средах. Можно видеть, что значение напряжения, при котором наблюдается начало роста тока, составляет около 10 В при травлении естественного оксидного покрытия кремния в плазме аргона, а при травлении в плазме хладона-14 задержки в росте тока при изменении напряжения не наблюдается. Причем участок начала роста токов после обработки в аргоне носит характер достаточно резкого (скачкообразного) переключения. Перепад токов при этом составляет около 4 порядков от начального уровня. После обработки пластин кремния в плазме хладона изменение токов в том же интервале изменения напряжений на гетероструктуре составляет более 8 порядков от исходного уровня [6]. При изменении напряжения в обратном направлении токи через структуры во всех случаях выше, чем при изменении напряжения в прямом направлении.

2. Обсуждение результатов

Как известно [2], подобные виды ВАХ (рис. 1) характерны для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), которые имеют место в диэлектриках и высокоомных полупроводниковых материалах с ловушками захвата носителей. Согласно теории ТОПЗ, эти ловушки создают глубокие уровни энергии в запрещенной зоне (поэтому обратным тепловым выбросом электронов можно пренебречь) и равномерно распределены по объему полупроводника. Участок ВАХ с резким ростом тока, который по терминологии теории ТОПЗ называется участком „полного заполнения ловушек“ (ПЗЛ), является границей между режимом малых омических токов, существующих благодаря присутствию в полупроводниковой структуре некоторого количества равновесных электронов проводимости n_0 , и сильных токов, соответствующих участку с линейным ростом тока, который по терминологии ТОПЗ называется „ловушечным квадратичным законом“ (ЛКЗ). На участке малых омических токов инжектируемые в гетероструктуру из металлического контакта электроны захватываются ловушками — происходит формирование области пространственного заряда, индуцированное электрическое поле которого препятствует проникновению электронов из контакта в гетероструктуру. На участке ПЗЛ в начальный момент резкого увеличения тока от напряжения все ловушки оказываются заполненными инжектированными электронами, и тогда их концентрация в зоне проводимости начинает увеличиваться, что и приводит

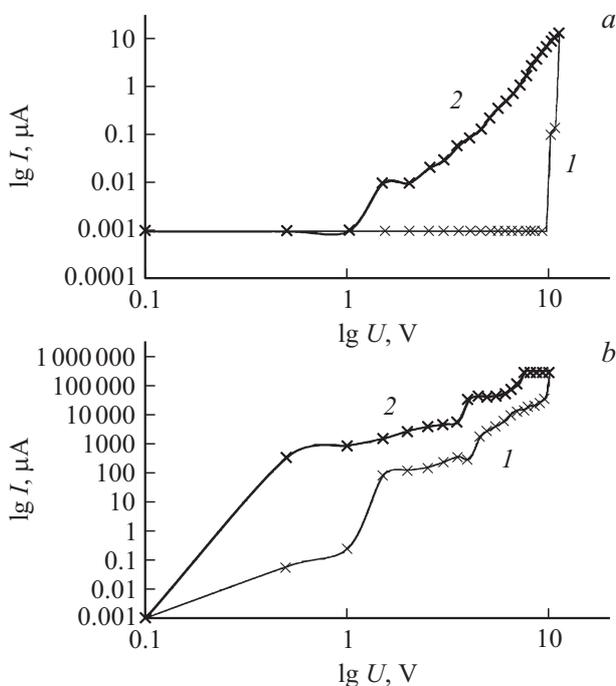


Рис. 1. ВАХ поперечного транспорта электронов в пленочных структурах $a\text{-SiC:H}$ на кремнии (100) p -типа, полученных при прямом (1) и обратном (2) изменении напряжения после обработки кремния в СВЧ-плазме различных газовых сред: a — аргон, b — хладон.

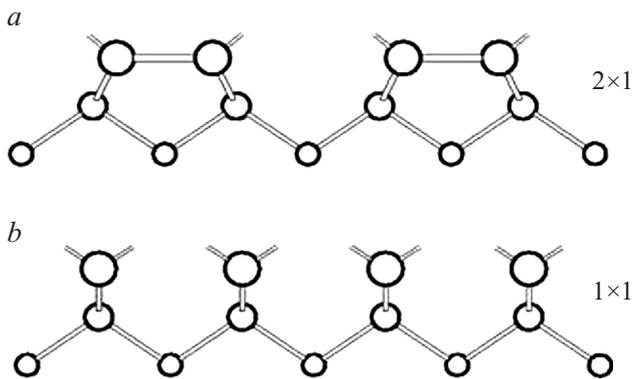


Рис. 2. Схематическое изображение ненасыщенных поверхностных связей на поверхности Si(100) после плазменной обработки в аргоне: *a* — после димерной реконструкции Si(100)2 × 1; *b* — идеальной нереконструированной Si(100)1 × 1 [1].

к резкому возрастанию тока. На следующем участке ВАХ в области сформировавшегося пространственного заряда токопрохождение описывается законом Мотта. В этом случае ток пропорционален квадрату напряжения и обратно пропорционален кубу толщины пленки:

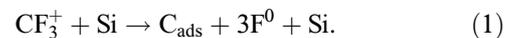
$$j = 9/8 \cdot \tau_M \cdot \sigma_0 \cdot U^2 \cdot L^{-3},$$

где τ_M — максвелловское время релаксации, μ — подвижность носителей заряда, σ_0 — электропроводность в отсутствие инжекции, U — приложенное напряжение, L — толщина пленочной структуры.

Согласно теории ТОПЗ, напряжение, при котором начинается участок ПЗЛ, связано с концентрацией первоначально незанятых электронами ловушек (p_0) соотношением $U_{CTF} = qp_0L^2/\epsilon$, где q — абсолютная величина заряда электрона, ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость изолятора. Поэтому большая длительность участков малых омических токов после микрообработки кремния в плазме аргона свидетельствует о том, что возникшие в процессе микрообработки локальные неоднородности и дефекты поверхности вызывают, по сравнению с обработкой в хладоне, появление дополнительных центров захвата электронов, которые расположены в глубине запрещенной зоны кремния и не могут быть активированы при комнатной температуре.

При использовании низкоэнергетичной плазмы аргона травление пластин кремния с естественным оксидным покрытием осуществляется по ионно-физическому механизму за счет распыления атомов кремния и частиц его естественного оксида ускоренными ионами. В этом случае за счет инертности аргона какие-либо химические связи с поверхностными атомами кремния не образуются. В результате этого поверхность кремния приобретает структуру и плотность оборванных (ненасыщенных) связей, характерных для атомно-чистой поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации (рис. 2) [1].

При ионно-плазменной обработке кремния в плазме хладона-14 (CF_4) химически активными частицами являются ионы C^+ , CF_n^+ , где $n = 1-4$, а также радикалы CF_n и нейтральные атомы фтора [4]. Поступление из плазмы двух видов активных частиц — нейтральных радикалов и ионизированных атомов — определяет и два вида взаимодействия их с поверхностными атомами: гетерогенные химические реакции с образованием летучих соединений и физические эффекты, связанные с ионной бомбардировкой. При СВЧ плазменной обработке с давлениями рабочих газов около 0.1 Па реализуется режим слабой адсорбции, который характеризуется низкой степенью заполнения поверхности адсорбированными газовыми частицами. В этом случае наиболее вероятным является процесс травления, при котором ускоренный электрическим смещением молекулярный ион, например CF_3^+ , при ударе о поверхность диссоциирует на атомы углерода и фтора (ионно-индуцированная (ударная) диссоциация молекулярного иона):



Из реакции (1) можно видеть, что в процессе травления в плазме CF_4 при отрицательных смещениях на поверхности кремния образуются также атомы углерода, которые на начальных стадиях процесса способствуют восстановлению и удалению в виде CO естественного оксида на кремнии, а затем за счет поверхностной миграции и хемосорбции могут образовывать адкомплесы Si-C, которые также имеют сильную энергию химической связи (4.55 eV) и препятствуют процессу травления, замедляя его скорость [4,5]. При этом хемосорбированные комплексы SiC и SiF пассивируют часть оборванных (ненасыщенных) химических связей поверхностных атомов кремния и уменьшают их поверхностную плотность (рис. 3).

В режимах СВЧ вакуумно-плазменного травления при энергиях ионов около 100 eV, когда процессами

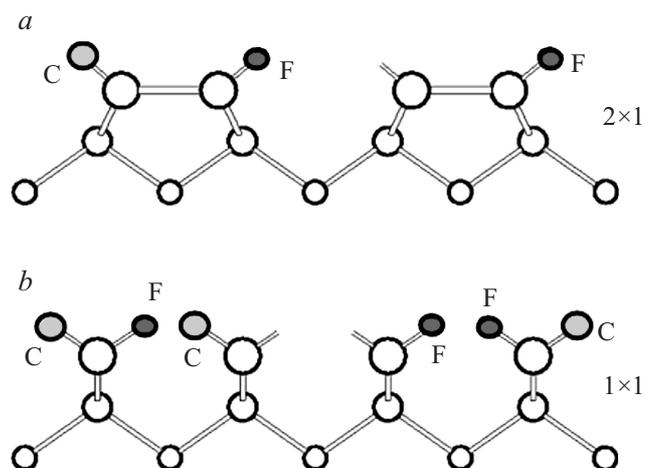
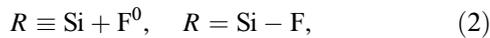


Рис. 3. Схема расположения хемосорбированных атомов углерода и фтора на поверхностях Si(100) после плазменной обработки в хладоне: *a* — после димерной реконструкции Si(100)2 × 1; *b* — идеальной нереконструированной Si(100)1 × 1.

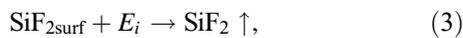
физического распыления можно пренебречь, травление кремния во фторсодержащей плазме может начаться только в результате образования связей Si-F:



где R — кристаллическая решетка кремния.

Удаление хемосорбированных комплексов Si-F с поверхности кремния в связи с большой энергией химической связи (5.6 eV) является сложной задачей. Наиболее вероятными механизмами их удаления с поверхности являются:

1 — образование промежуточных продуктов химических реакций — адкомплексов SiF₂, которые уже сравнительно легко (пороговая энергия радиационно-стимулированной десорбции для них составляет доли электронвольт) могут быть десорбированы с поверхности кремния ионным ударом



где E_i — энергия иона, необходимая для десорбции SiF_{2surf}.

2 — образование легко летучего соединения SiF₄ в результате взаимодействия двух адкомплексов SiF₂ между собой.

Таким образом, после травления кремния в СВЧ-плазме и последующего осаждения в одном вакуумном цикле аморфного карбида кремния плотность ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния на гетерогранице должна иметь тенденцию к уменьшению при переходе от микрообработки в среде аргона к микрообработке в среде хладона-14. При плазменной микрообработке в среде аргона реализуется максимальная поверхностная плотность ненасыщенных связей, соответствующих идеальной атомно-чистой поверхности кремния.

Формирование ненасыщенных электронных связей при травлении приводит к появлению локализованных на поверхности полупроводника состояний, которые в зависимости от степени сродства к электрону и дырке, положения уровня Ферми на поверхности могут проявлять себя как донорные или акцепторные ловушки захвата или рекомбинационные центры [2]. Прочность ненасыщенных электронных связей существенно меньше, чем прочность насыщенных ковалентных связей, которые имеют место в равновесных электронных конфигурациях объемных атомов. Кроме того, присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника p -типа возмущает электронную структуру в объеме и делает ее энергетически невыгодной. Поэтому поверхностные атомы кремния, имеющие ненасыщенную химическую связь, действуют как дырочные ловушки, заряжаясь положительно при отдаче электрона в валентную зону полупроводника (такие поверхностные состояния, как известно, называются донорными). Это приводит к образованию на поверхности трехвалентного кремния с положительным зарядом, поверхностная

плотность которого при плазменной микрообработке зависит, как показано выше, от вида плазмообразующей среды.

В присутствии положительного заряда в ловушечных центрах электронейтральность в приповерхностной области полупроводника обеспечивается тем, что вызванное зарядом Q_{ss} внутреннее электрическое поле способствует перераспределению подвижных носителей и возникновению двойного электрического слоя, экранирующего объем полупроводника от действия этого поля. У высоколегированных акцепторных полупроводников наличие положительного поверхностного заряда приводит, как известно, к обеднению приповерхностной области основными носителями и, следовательно, заряжается отрицательно. Неоднородное распределение заряда приводит к возникновению электростатического встроенного потенциала, с направлением электрического поля, направленного в объем полупроводника. Ширина области пространственного заряда Q_{sp} и сопротивление обедненного слоя тем больше, чем больше пространственный заряд, который в случае свободной поверхности и отсутствии внешних полей равен и противоположен по знаку заряду в поверхностных состояниях.

Напряженность электростатических полей, созданных однократно ионизированными поверхностными атомами кремния, пропорциональна поверхностной плотности зарядов и может составлять, например, для $N_s = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ величину порядка 10^8 V/cm [2]. В случае прямого подключения гетероструктуры на кремнии p -типа к источнику питания внутреннее поле, вызванное присутствием поверхностных зарядов, будет направлено противоположно внешнему электрическому полю, что приводит к ослаблению последнего. Поэтому ток через структуру при изменении внешнего напряжения возникает только после того, как напряженность от внешнего поля превысит напряженность поля от встроенного заряда.

При СВЧ плазменной обработке кремния в атмосфере хладона-14 в результате образования адкомплексов SiC и SiF уменьшается, по сравнению с обработкой в аргоне, величина поверхностного заряда Q_{ss} и, как следствие, уменьшаются внутреннее электрическое поле и степень обеднения приповерхностной области основными носителями. Вследствие этого порог „включения“ проводимости в гетероструктуре после плазменной обработки подложки кремния в среде аргона выше, чем при обработке в хладоне-14.

В результате преодоления встроенного потенциала для обеспечения поперечного транспорта электронов в гетероструктуре „действующее“ напряжение в системе уменьшается. Это уменьшение тем больше, чем больше величина встроенного потенциала. Вследствие этого при приложении одинаковой величины внешнего электрического поля величина тока через гетероструктуры с обработкой в различных плазмообразующих средах будет увеличиваться при переходе от аргона к хладону.

После преодоления внутреннего электростатического поля на границе полупроводника и a -SiC:H и заполнения всех ловушек в объеме структуры устанавливается

термодинамически равновесный для данных условий транспорт носителей заряда, при котором инжектированный заряд носителей компенсирует все связанные электростатические заряды внутри объема структуры. Это состояние достигается после резкого увеличения тока на ВАХ. При изменении с этого момента внешнего электрического напряжения на исследуемой структуре в обратном направлении в результате снижения внешней инжекции происходит постепенное уменьшение пространственного заряда подвижных носителей. Это приводит к уменьшению тока через структуру, который, однако, остается большим, чем при таком же значении напряжения, но при изменении напряжения в прямом направлении, когда не все ловушки были заполнены. При еще меньших внешних напряжениях и концентрациях подвижных носителей, когда их пространственный заряд становится сравнимым с электростатическим внутренним потенциалом, подвижность носителей из-за изменения условий рассеяния резко падает. Поэтому при обработке кремния в аргоне, где плотности поверхностных зарядов, в отличие от обработки в хладоне, наиболее высокие, наблюдается переключение в исходное „непроводящее“ состояние. Величина напряжения переключения характеризует величину внутреннего электростатического поля.

Заключение

Низкоэнергетичная СВЧ плазменная микрообработка пластин монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100) позволяет различным образом модифицировать („перестраивать“) электронную структуру и свойства его поверхности. Модификация электронной структуры связана с перераспределением плотности заряда в приповерхностной области и определяется природой используемых при микрообработке плазмообразующих сред. Их активность по отношению к атомно-чистой поверхности и прочность образующихся химических связей способствуют формированию ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния с различной плотностью. Вызванная этим перестройка электронной структуры приповерхностной области полупроводника приводит к возникновению встроенного электростатического потенциала и изменению приповерхностных электрофизических свойств, которые в последующем определяют закономерности поперечного транспорта электронов в пленочных гетероструктурах, осажденных на поверхность пластин кремния после соответствующей плазмохимической микрообработки.

При низкоэнергетичной плазменной микрообработке в среде аргона в результате его химической инертности на поверхности пластин кремния образуются ненасыщенные электронные связи с максимальной поверхностной плотностью. Это вызывает наиболее сильные изменения приповерхностных электрофизических свойств кремния и условий поперечного транспорта через туннельно-тонкие пленочные структуры, осажденные на его по-

верхности. Так, поперечный транспорт в туннельно-тонкой гетероструктуре α -SiC:H на кремнии (100) p -типа после плазменной микрообработки в среде аргона реализуется при прямых включениях источников питания только при напряженностях около 1 V/nm, что соответствует ионизации практически всех поверхностных атомов кремния [2,3].

Плазменная микрообработка в среде хладона-14 пассивирует большую часть оборванных связей поверхностных атомов кремния. Вследствие этого встроенный потенциал и приповерхностный пространственный заряд на кремнии после плазменной микрообработки в хладоне-14 являются, по сравнению с микрообработкой в других плазмохимических средах, минимальными. Поэтому ВАХ поперечного транспорта электронов в исследуемой гетероструктуре для этого случая имеет минимальную величину участка малых омических токов, которая, согласно теории ТОПЗ, должна быть пропорциональна концентрации первоначально незанятых электронами ловушек в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Камалма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- [2] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [3] Технология СБИС: В 2-х кн. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1985. 404 с.
- [4] Шаныгин В.Я., Яфаров Р.К. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 73–78.
- [5] Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
- [6] Будко Д.В., Яфаров Р.К. // Тез. докл. VI Всероссийской конференции молодых ученых „Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика“. Саратов, 13–15 сентября 2011. С. 13–14.