

Уменьшение плотности ловушечных центров в оксиде кремния при радиационно-термической обработке

© Г.М. Воронкова, В.Д. Попов[¶], Г.А. Протопопов

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),
115409 Москва, Россия

(Получена 3 августа 2006 г. Принята к печати 30 октября 2006 г.)

Приводятся результаты обработки экспериментальных сток-затворных характеристик тестовых МОП транзисторов после облучения быстрыми электронами и последующей термообработки. Показано уменьшение ловушечных центров в оксиде в результате радиационно-термической обработки.

PACS: 61.80.Fe, 65.40.Gr, 73.40.Qv, 81.40.Wx, 85.30.Tv

Для отбраковки образцов с повышенной плотностью дефектов оксидной пленки в настоящее время используется метод радиационно-термической обработки (РТО) с облучением γ -квантами и последующей термообработкой применительно к интегральным микросхемам на основе структур металл–оксид–полупроводник (МОП ИМС) на пластинах [1] и в корпусах [2]. РТО является также эффективным методом ускоренных испытаний МОП ИМС на надежность в составе пластины, позволяет повысить выход годных изделий [1] и обеспечивает повышение надежности изделий после этой процедуры [1,2]. Однако до сих пор имеется мало данных по изменению количества ловушечных центров в подзатворном оксиде МОП транзисторов при РТО.

Для экспериментального исследования были изготовлены тестовые p -канальные МОП транзисторы с толщиной подзатворного диэлектрика 0.17 мкм на пластине кремния с удельным сопротивлением 1.45 Ом·см. Облучение транзисторов проводилось быстрыми электронами с энергией 8 МэВ и потоком 10^{14} см⁻², что соответствует дозе $2.9 \cdot 10^6$ рад (Si).¹ Плотность потока быстрых электронов составляла 10^{10} см⁻²·с⁻¹, что обеспечивало температуру при облучении, близкую к комнатной ($T_0 \approx 21^\circ\text{C}$). Далее проводилась термообработка в течение 40 мин при 350°C . Затем проводилось повторное облучение быстрыми электронами (поток 10^{13} – 10^{15} см⁻²), в некоторых случаях этому предшествовала дополнительная термообработка при 400°C .

Измерялись сток-затворные характеристики транзисторов, и по методике, описанной в [3], вычислялось изменение плотности ловушечных центров ΔN_{0r} в объеме оксида. На рис. 1 представлены характерные сток-затворные характеристики до и после РТО. Результаты определения ΔN_{0r} приведены в таблице.

Как известно [4], при воздействии ионизирующего излучения происходит как захват дырок на технологические дефекты оксида кремния, так и образование новых дефектов. Видно, что после РТО заряженных центров в оксиде образуется в среднем на 60% меньше, чем при

облучении без РТО. Кроме того, в некоторых случаях после РТО количество ловушечных центров в оксиде по сравнению с исходным состоянием уменьшается.

Структура Si–SiO₂ характеризуется наличием в ней механических напряжений [5]. Наличие механических напряжений приводит к тому, что атомы вещества находятся в неравновесном состоянии, зафиксированном охлаждением структуры SiO₂–Si после ее изготовления. Валентные связи являются напряженными, т.е. осуществляемыми на расстоянии, не соответствующем шагу решетки в кристалле, и (или) под углом, отличным от оптимального. Вследствие этого можно ожидать существования большого количества собственных дефектов, возникающих при разрыве напряженных связей Si–O. В таких напряженных структурах атом оказывается не в абсолютном, а в локальном минимуме свободной энергии, т.е. в метастабильном состоянии (рис. 2).

При облучении заряжаются технологические дефекты и образуются новые радиационные дефекты вследствие разрыва напряженных валентных связей [4], что создает условия для перехода атомов структуры в состояние с меньшей свободной энергией. К таким дефектам отно-

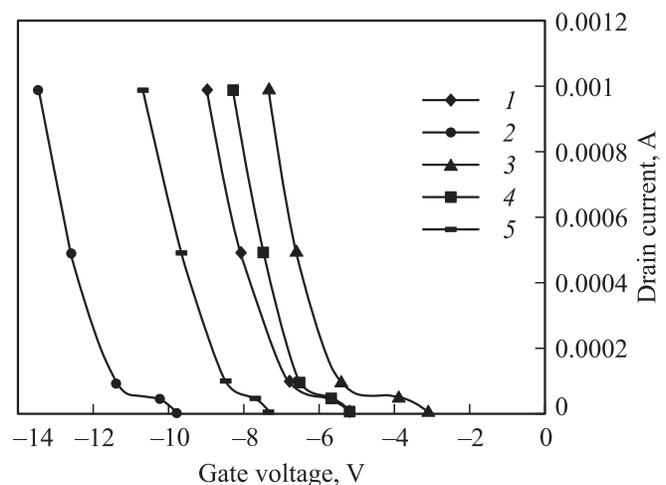


Рис. 1. Характерные сток-затворные характеристики транзисторов: 1 — исходная; 2 — после облучения; 3 — после термообработки; 4, 5 — после повторного облучения разными потоками (дозами).

[¶] E-mail: wdpopov@mail.ru

¹ Транзисторы были изготовлены в Московском инженерно-физическом институте, на кафедре микроэлектроники; облучение электронами проводилось в радиационно-ускорительном центре института.

Результаты определения изменения плотности оксидных ловушек ΔN_{0i} при облучении быстрыми электронами и при термообработках

Номер пластины	Облучение (10^{14} см^{-2})	Термообработка		Дополнительное облучение	
		при 350°C	при 400°C	(10^{13} см^{-2})	(10^{14} см^{-2})
1	8.8	-7.0	-2.3	1.5	0.6
2	6.6	-5.1		2.1	
3	6	-8.5	2.8	2.6	
4	10.1	-7.2		1.0 (6.9*)	
5	3.4	-4.0		2.1	

Примечание. * — изменение ΔN_{0i} после облучения быстрыми электронами потоком 10^{15} см^{-2} . Все значения ΔN_{0i} приведены в 10^{11} см^{-2} .

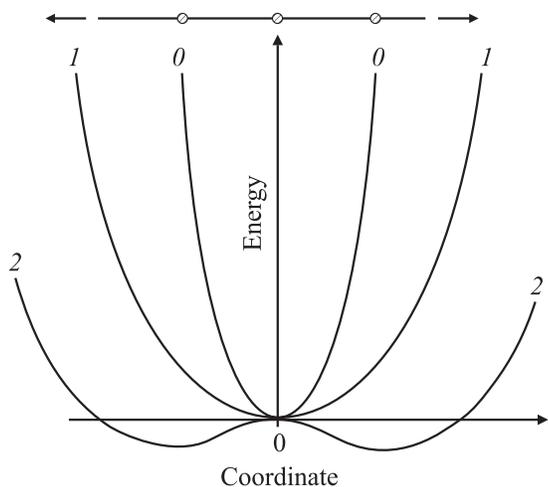


Рис. 2. Возникновение „неустойчивости Френкеля“ в трехатомной конфигурации [5]: энергетическая диаграмма в отсутствие механических напряжений (0), в слабо напряженной (1) и сильно напряженной (2) структурах.

сятся $\equiv \text{Si}\bullet$ (трехкоординированный кремний с одной болтающейся связью) и дефект типа $\text{Si}-\text{O}\bullet$, который характеризуется как немостиновый атом кислорода. Процесс перехода атомов из одного состояния в другое под действием облучения проявляется в уменьшении механических напряжений в структуре SiO_2-Si , сопровождающемся образованием дефектов. Возникает разрыв напряженной (ослабленной) валентной связи, и атом смещается из локального в более глубокий минимум свободной энергии. При этом разрыв одной напряженной связи сопровождается релаксацией напряжений в $K_{\text{rel}} \approx 64$ валентных связях [6]. Образуется специфический дефект в виде микротрещины, который обычно называют E' -центром [5].

При облучении оксида кремния γ -квантами наблюдается увеличение ширины кривой распределения $y(\alpha)$ тетраэдрических углов связи $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ с возрастанием асимметрии в сторону больших значений углов α для облученных образцов (рис. 3) [7].

Вероятно, это связано со смещением атомов из своего первоначального положения и разрывом валентных связей, т.е. с образованием E' -центров. Подобная модель, объясняющая отношение между степенью физического беспорядка (распределением углов валентных связей) и образованием дефектов (E' -центров) при облучении F_2 -лазером в стеклах SiO_2 , была рассмотрена в работе [8]. Происходит увеличение энтропии, связанное с разрывом валентных связей $\text{Si}-\text{O}$ и с увеличением разброса значений тетраэдрического угла. В [9] было найдено это изменение энтропии при облучении в расчете на одну разорванную связь $\text{O}-\text{Si}$, которое оказалось равным $\Delta S = 4.7k_B$, где k_B — постоянная Больцмана.

Как известно [10], изменение свободной энергии описывается выражением

$$\Delta F = \Delta U_{\text{def}} - \Delta S T, \quad (1)$$

где ΔT — изменение температуры, S — энтропия, ΔU_{def} — изменение упругой энергии системы.

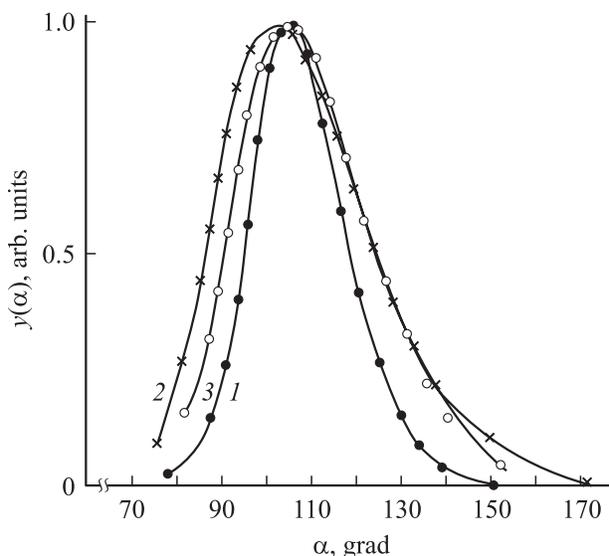


Рис. 3. Функция распределения тетраэдрических углов связи $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в полиморфных слоях SiO_2 [7]. 1 — влажный оксид кремния после термообработки в вакууме, 2 — облученный дозой 10^6 рад, 3 — облученный дозой 10^7 рад после термообработки в парах HCl .

При облучении с низкими значениями мощности дозы не происходит изменения температуры структуры оксид-кремний. Поэтому уменьшение свободной энергии ΔF произойдет из-за изменения механических напряжений вследствие эффекта ионизации. Изменение упругой энергии системы в выражении (1) в результате облучения, $\Delta U_{\text{def}}^{\text{rad}}$, равно произведению изменения упругой энергии на единицу объема ($\alpha_0 \theta \Delta T$) на объем системы ($V_{\text{mol}} K_{\text{rel}} / N_A$), в котором происходит релаксация механических напряжений. Тогда

$$\Delta U_{\text{def}}^{\text{rad}} = \alpha_0 \theta \Delta T V_{\text{mol}} K_{\text{rel}}, \quad (2)$$

где θ — величина механических напряжений, α_0 — коэффициент линейного расширения, V_{mol} — молярный объем оксида кремния, N_A — число Авогадро.

Для оксида кремния $\alpha_0 = 5.5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При облучении γ -квантами полностью релаксируют механические напряжения $\theta = 10^7 \text{ Па}$ [5]; ΔT — разность между температурой изготовления МОП структуры (1100°C) и комнатной ($T_0 \approx 21^\circ\text{C}$). Тогда уменьшение свободной энергии в расчете на одну разорванную связь при релаксации температурных напряжений будет равно

$$\begin{aligned} \Delta F^{\text{rad}} &= -5.5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^7 \cdot (1100 - 21) \\ &\quad \times (28 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-3} \cdot 64 / (1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23}) \\ &\approx -0.24 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

При термообработке оксида кремния после облучения наблюдается восстановление разорванных связей Si—O. В [9] показано, что при термообработке уменьшается энтропия структуры оксида кремния на величину $\Delta S^{\text{therm}} = 4.7 k_B$ (в расчете на одну восстановленную связь) вследствие уменьшения разброса значений тетраэдрического угла. При этом отношение восстановленных связей к разорванным вследствие облучения равно $\delta = 2/3$.

Охлаждение структуры SiO_2 —Si после термообработки приводит к возникновению механических напряжений. Вследствие этого происходит увеличение свободной энергии системы на величину

$$\Delta U_{\text{def}}^{\text{therm}} = \alpha_0 \theta (T_{\text{ann}} - T_0) V_{\text{mol}} K_{\text{rel}} / N_A,$$

где $T_0 = 294 \text{ K}$, T_{ann} — температура отжига ($\sim 673 \text{ K}$). Подставляя эти численные значения, получаем

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{def}}^{\text{therm}} &= 5.5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^7 \cdot (673 - 294) \\ &\quad \times (28 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-3} \cdot 64 / (1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23}) \\ &\approx 0.08 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

В изменение свободной энергии также дает вклад слабое $(1/2) \Delta S^{\text{therm}} (T_{\text{ann}} - T_0)$ — изменение свободной энергии, связанное с уменьшением энтропии вследствие восстановления валентных связей Si—O и уменьшения разброса тетраэдрических углов при термообработке.

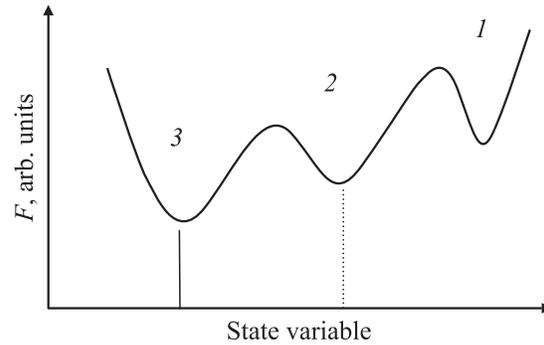


Рис. 4. Пример зависимости свободной энергии F с несколькими минимумами от переменной состояния системы: 1 — исходное состояние, 2 — состояние после облучения, 3 — состояние после отжига.

Суммарное изменение свободной энергии в расчете на одну восстановленную связь после термообработки равно

$$\Delta F^{\text{therm}} = (1/2) \Delta S^{\text{therm}} (T_{\text{ann}} - T_0) + \Delta U_{\text{def}}^{\text{therm}}. \quad (3)$$

Таким образом, после термообработки система переходит в новое состояние, характеризующееся новым значением свободной энергии.

Суммарное изменение свободной энергии при РТО пленки оксида кремния равно сумме выражений (2) и (3). В расчете на одну разорванную связь получим

$$\Delta F^{\Sigma} = \Delta U_{\text{def}}^{\text{rad}} + \delta [(1/2) \Delta S^{\text{therm}} (T_{\text{ann}} - T_0) + \Delta U_{\text{def}}^{\text{therm}}]. \quad (4)$$

Проведем оценку различных составляющих ΔF^{Σ} в (4):

$$\begin{aligned} (1/2) \delta \Delta S^{\text{therm}} (T_{\text{ann}} - T_0) &= (1/2) \cdot (2/3) \cdot (-4.7) \\ &\quad \times (125 - 21) \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} / 1.6 \cdot 10^{-19} = -0.01 \text{ эВ}, \end{aligned}$$

$$\Delta U_{\text{def}}^{\text{rad}} + \delta \Delta U_{\text{def}}^{\text{therm}} = -0.24 + (2/3) \cdot 0.02 \approx -0.19 \text{ эВ}.$$

Суммируя, получаем $\Delta F^{\Sigma} = -0.20 \text{ эВ}$. Таким образом, при РТО происходит уменьшение свободной энергии системы пленки оксида кремния.

Существует множество систем, свободная энергия которых имеет более чем два минимума при постоянных, например, температуре T и объеме V . При таких условиях наиболее устойчивым является состояние, соответствующее наименьшему значению свободной энергии. Напротив, состояние, соответствующее самому мелкому минимуму, является метастабильным равновесным состоянием. В рассматриваемом случае первоначальное состояние системы является метастабильным из-за наличия в ней механических напряжений и напряженных валентных связей Si—O (рис. 4). При облучении пленки оксида кремния система переходит в другое метастабильное состояние, характеризующееся большим количеством разорванных связей Si—O. Поскольку со временем дефекты отжигаются, состояние после облучения является метастабильным. При термообработке

происходит восстановление валентных связей, и система переходит в более стабильное состояние, характеризующееся меньшим значением свободной энергии (рис. 4).

В итоге атомы находятся в более устойчивом состоянии после РТО, с меньшим количеством дефектов и напряженных валентных связей, что отражается в повышении стойкости МОП транзисторов к воздействию облучения.

Список литературы

- [1] И.И. Катеринич, Ф.М. Курин, В.Д. Попов. *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия*, вып. 3-4, 127 (1995).
- [2] З.Ф. Васильева, В.И. Ванин, Ш.Н. Ислаев, В.Г. Малинин, М.М. Малышев, В.В. Федосов. В сб.: *Радиационная стойкость электронных систем „Стойкость-99“* (М., СПЭЛС-НИИП, 1999) вып. 2, с. 41.
- [3] P.J. McWhorter, P.S. Winokur. *Appl. Phys. Lett.*, **48** (2), 133 (1986).
- [4] C.W. Gwyn. *J. Appl. Phys.*, **40** (12), 4886 (1969).
- [5] В.С. Першенков, В.Д. Попов, А.В. Шальнов. *Поверхностные радиационные эффекты в ИМС* (М., Энергоатомиздат, 1988).
- [6] В.А. Болисов, Л.Н. Патрикеев, В.Д. Попов. *Микроэлектроника*, **12** (5), 477 (1983).
- [7] Е.А. Репникова. *Кристаллография*, **43** (2), 361 (1998).
- [8] Н. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara, M. Hirano. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (17), 175 501 (2001).
- [9] В.Д. Попов, Г.А. Протопопов. *Микроэлектроника*, **35** (5), 304 (2006).
- [10] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).

Редактор Л.В. Шаронова

Decrease of trap center's density in a silicon oxide under radiation-thermal treatment

G.M. Voronkova, V.D. Popov, G.A. Protopopov

Moscow Engineering Physical Institute
(State University),
115409 Moscow, Russia

Abstract Processing results of experimental drain-gate characteristic of test MOS transistors after irradiation by fast electrons and following thermal treatment are presented in this paper. It was found, that trap center's density in a silicon oxide decreases due to radiation-thermal treatment.