

Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния

© О.В. Александров[¶], А.И. Дусь

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 сентября 2010 г. Принята к печати 28 сентября 2010 г.)

Разработана количественная модель образования фиксированного заряда (Q_f) в диоксиде кремния при термическом окислении кремния. Величина Q_f определяется количеством межузельных атомов кремния вблизи межфазной границы Si–SiO₂, образующихся в результате процессов их генерации и рекомбинации на межфазной границе, а также диффузии в глубь диоксида. Модель позволяет описать уменьшение фиксированного заряда при увеличении температуры окисления, а также при отжиге в нейтральных средах для диоксида кремния ориентаций (100) и (111) в широком диапазоне температур.

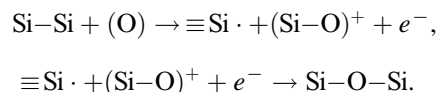
1. Введение

Термический диоксид кремния остается основным диэлектриком в современных кремниевых интегральных схемах (ИС), поскольку позволяет получать наилучшие характеристики системы диэлектрик–полупроводник. С увеличением степени интеграции толщина используемых пленок диоксида кремния уменьшается до десятков–единиц нанометров и от них в значительной степени зависят параметры и качество ИС. В процессе окисления в термическом диоксиде кремния формируется положительный фиксированный заряд (Q_f), не изменяющийся при приложении поля, а также заряд быстрых поверхностных состояний (Q_{it}), зависящий от поверхностного потенциала [1,2]. Плотность того и другого заряда зависит от ориентации поверхности кремниевой подложки, температуры и среды окисления или отжига и составляет 10^{10} – 10^{12} см⁻². При уменьшении температуры окисления плотность Q_f возрастает, а при последующем отжиге в нейтральных средах (Ar, N₂) уменьшается, образуя так называемый треугольник Дила $Q_f(T)$ [3]. Установлено, что поверхностные состояния локализованы непосредственно на межфазной границе (МФГ) Si–SiO₂ и обусловлены оборванными связями кремния (P_b -центры) [1,2]. P_b -центр представляет собой трехкоординированный атом кремния с неспаренным электроном на sp^3 -гибридной орбитали, связанный с тремя атомами кремния на границе Si–SiO₂ (Si₃ ≡ Si·) [4]. Различают P_{b0} - и P_{b1} -центры [5] и связывают их образование с несоответствием кристаллических структур Si и SiO₂ [6,7]. Фиксированный заряд локализован в узком слое диоксида толщиной около 2 нм, прилегающем к МФГ Si–SiO₂ [8,9], и для объяснения его происхождения имеется несколько моделей.

Ранние качественные модели связывали появление фиксированного заряда с наличием в приграничном слое SiO₂ примесей металлов [1,2], заряженных атомов недоокисленного кремния [10–12], или кремний-кислородных комплексов [13]. Улучшение технологии

окисления кремния позволило исключить примеси металлов как возможную причину появления фиксированного заряда. Количество недоокисленных атомов кремния в переходном слое на внутренней границе SiO₂ оказалось на несколько порядков больше ($\sim 10^{15}$ см⁻² [14]), чем наблюдаемая плотность фиксированного заряда.

Райдер и Берман [13] полагали, что за образование фиксированного заряда в оксиде отвечают кремний-кислородные комплексы (SiO)⁺, образующиеся как промежуточный продукт реакции окисления в рамках следующего двухступенчатого процесса:



Первый процесс приводит к созданию положительно заряженных комплексов (Si–O)⁺, а также равного числа трехкоординированных атомов кремния ≡Si·, связанных с атомами кремния на поверхности кремния, которые могут выступать в роли поверхностных состояний. Повышение температуры приводит к ускорению второго процесса — аннигиляции комплексов (Si–O)⁺ и соответственно к уменьшению фиксированного заряда. Уменьшение Q_f в процессе отжига в нейтральных средах авторы [13] объясняют тем, что первая реакция не протекает вследствие отсутствия кислорода. Однако в этом случае в соответствии со второй реакцией должна также уменьшаться плотность поверхностных состояний, что на практике в общем случае не наблюдается [1,2]. Кроме того, концентрации промежуточных продуктов окисления с валентностью кремния +1, +2 и +3 имеют порядок 10^{14} см⁻² [14], что намного превышает плотность фиксированного заряда.

Согласно более поздним представлениям, появление положительного фиксированного заряда связано непосредственно с кинетикой окисления кремния. Была установлена связь величины Q_f с парциальным давлением кислорода и скоростью окисления [15,16]. Это позволило предположить, что механизм образования фиксированного заряда такой же, как и роста окислительных дефектов упаковки, а также ускорения диффу-

[¶] E-mail: Aleksandr_ov@mail.ru

зии легирующих примесей при термическом окислении кремния [15]. Таким механизмом является генерация межузельных атомов (МА) кремния на МФГ Si–SiO₂ вследствие несоответствия молекулярных объемов Si и SiO₂ [17,18]. По модели Тиллера [18] окисление кремния происходит в две стадии. На первой стадии образуются оксид кремния в форме α -кristобаллита и избыточные атомы кремния в междоузлиях. На второй стадии происходит окисление находящихся в SiO₂ избыточных атомов кремния. Согласно [18], межузельные атомы кремния в окисле могут вступать в реакцию с поступающим с поверхности кислородом и образовывать кремний-кислородные цепочки, незамкнутые концы которых могут быть ионизированы и выступать в роли фиксированного заряда.

В работах Арсламбекова [16,19] предполагается, что фиксированный заряд связан с кислородными вакансиями и МА кремния, образующимися в диоксиде кремния в результате большого теплового эффекта реакции окисления (~ 9.1 эВ). Со временем окисления концентрации этих собственных точечных дефектов (СТД) спадают по экспоненциальному закону до равновесных значений. В предположении, что коэффициенты диффузии молекул окислителя и атомов полупроводника пропорциональны соответствующим концентрациям СТД, из кинетики окисления были определены энергии образования кислородных вакансий и МА кремния [19]. Отметим, однако, что с увеличением температуры равновесные концентрации этих СТД должны увеличиваться, в то время как наблюдаемый экспериментально фиксированный заряд уменьшается как при окислении, так и при отжиге. Отметим также, что, как показал метод радиоактивных изотопов [20], окисление кремния происходит, во-первых, на внутренней границе раздела за счет диффузии только одних частиц окислителя (молекул кислорода или воды) через объем оксида к поверхности кремния, и, во-вторых, эта диффузия происходит без взаимодействия с сеточным кремнием оксида по межузельному механизму. При таком механизме коэффициент диффузии окислителя не должен зависеть от концентрации СТД.

В модели Хамасаки [11] предполагается, что процесс генерации фиксированного заряда и поверхностных состояний происходит в результате реакции между кремнием и кислородом в мономолекулярном слое на внутренней границе раздела. В этом слое часть избыточного недоокисленного кремния с оборванными связями на МФГ является источником Q_{it} , а другая часть обеспечивает вклад в Q_f . Модель дает удовлетворительное описание зависимости относительных концентраций Q_{it} и Q_f от приращения толщины оксида на второй стадии окисления в предположении постоянства скорости окисления. Такое предположение является грубым приближением и в общем случае не соответствует экспериментальным данным. Предполагается также не вытекающий из модели экспоненциальный спад фиксированного заряда со временем окисления.

В количественной модели Акинванде и Пламмера [21] фиксированный заряд связывается с атомными ступеньками на поверхности кремния, образовавшимися в процессе термического окисления. Полагается, что концентрация ступенек пропорциональна концентрации избыточных МА кремния в кремнии и определяется балансом между скоростями их образования и рекомбинации посредством бимолекулярной реакции поверхностных ступенек с МА кремния. Отметим, однако, что при взаимодействии МА кремния с поверхностной ступенькой последняя не исчезает (рекомбинирует), как полагается в модели [21], а просто перемещается. Кроме того, с оборванными связями атомов кремния на ступеньках должны быть связаны поверхностные состояния, локализованные непосредственно на МФГ, а не фиксированный заряд, локализованный в диоксиде кремния на расстоянии до 2 нм от МФГ. Нам представляется, что причиной фиксированного заряда являются не ступеньки поверхности, а МА кремния в диоксиде кремния.

В данной работе предложена количественная модель образования фиксированного заряда при термическом окислении кремния в предположении, что за него отвечают МА кремния в диоксиде кремния, генерируемые на МФГ Si–SiO₂.

2. Описание модели

Установлено [1,2], что термическое окисление кремния происходит путем диффузии окислителя (молекул кислорода или воды) по межузельному механизму через пленку диоксида кремния к внутренней МФГ Si–SiO₂, где происходит химическая реакция. В результате твердотельной реакции на месте одного атома кремния, занимающего объем 20 \AA^3 , образуется структурная единица диоксида кремния, занимающая объем около 45 \AA^3 . Это создает значительные внутренние механические напряжения сжатия в слое SiO₂, прилегающем к кремнию, тормозящие твердотельную реакцию окисления. Релаксация напряжений происходит за счет генерации МА кремния, а также структурной перестройки и пластического течения аморфного диоксида кремния. Процессу способствует выделяющаяся при окислении значительная теплота реакции. Образовавшиеся МА кремния диффундируют в глубь диоксида кремния, взаимодействуют с частицами окислителя (кислорода при сухом окислении), а также рекомбинируют на МФГ Si–SiO₂, достраивая поверхность кремния. Коэффициент распределения МА кремния между Si и SiO₂ оценивается весьма малой величиной, порядка $10^{-8} - 10^{-2}$ [17,22,23], поэтому диффузией МА Si в кремниевую подложку можно пренебречь. Тогда условие баланса МА кремния на МФГ можно записать в виде

$$J = G - R, \quad (1)$$

где G — скорость генерации МА кремния, J — диффузионный поток МА кремния в объем диоксида,

R — скорость поверхностной рекомбинации МА кремния на МФГ Si–SiO₂. Скорость генерации МА кремния определяется скоростью окисления:

$$G = \frac{\theta U_{\text{ox}}}{\Omega}, \quad (2)$$

где U_{ox} — скорость окисления, $U_{\text{ox}} = dX/dt$, X — толщина пленки диоксида, t — время окисления, Ω — объем структурной единицы SiO₂, θ — коэффициент инжекции или количество МА кремния, рождающихся при образовании одной структурной единицы SiO₂ (полагаем $\theta = 1$). Диффузионный поток МА кремния определяется 1-м законом Фика:

$$J = -D_I \frac{\partial C_I}{\partial x}, \quad (3)$$

где C_I — концентрация МА кремния в SiO₂, D_I — коэффициент диффузии МА кремния в SiO₂, x — координата, отсчитываемая от внешней поверхности пленки SiO₂. Скорость поверхностной рекомбинации МА кремния на МФГ:

$$R = sC_I, \quad (4)$$

где s — константа скорости поверхностной рекомбинации МА кремния. С учетом (2)–(4) условие баланса (1) принимает вид

$$-D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} = \frac{\theta U_{\text{ox}}}{\Omega} - sC_I. \quad (5)$$

Это условие является граничным (при $x = X$) для уравнения диффузии МА кремния в SiO₂, учитывающего возможность объемной реакции МА кремния с межзельным кислородом:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_I C_I C_O, \quad (6)$$

где C_O — концентрация межзельного кислорода в SiO₂, k_I — константа скорости реакции МА кремния с межзельным кислородом в объеме диоксида. В диффузионном приближении $k_I = 4\pi r(D_O + D_I)$, где D_O — коэффициент диффузии межзельного кислорода в SiO₂, r — радиус взаимодействия. Скорость окисления вместе с концентрацией межзельного кислорода в SiO₂ рассчитывалась по предложенной нами ранее модели термического окисления кремния на фронте объемной реакции [24], которая в отличие от модели Дила–Гроува [25] позволяет описать кинетику окисления кремния не только при больших, но и при малых (менее 30–40 нм) толщинах оксида.

Как указывалось выше, была обнаружена корреляция между величиной Q_f и эффектами, связанными с МА кремния, — ростом окислительных дефектов упаковки и ускорением диффузии легирующих примесей при термическом окислении кремния [13]. Поэтому полагаем, что фиксированный заряд определяется количеством МА кремния в диоксиде в ионизованном состоянии вблизи МФГ, которые там оказались в результате

их генерации и рекомбинации на МФГ с последующей диффузией в глубь оксида. Полагаем также, что в области локализации фиксированного заряда МА кремния находятся в однократно ионизованном состоянии. Ионизации, по-видимому, способствуют внутренние механические напряжения сжатия, поскольку в ионизованном состоянии МА кремния имеют меньший размер, чем в нейтральном. Количество МА кремния, ответственных за величину Q_f , определяем путем интегрирования их концентрации по слою диоксида толщиной δ , прилегающему к МФГ, содержащему фиксированный заряд ($\delta \approx 2$ нм по данным [8,9]):

$$Q_{fI} = qN_{fI} = q \int_{x-\delta}^x C_I(x) dx, \quad (7)$$

где Q_{fI} и N_{fI} — величина и плотность фиксированного заряда, связанного с МА кремния соответственно, q — заряд электрона.

3. Результаты расчета

Рассчитанное по (7) количество МА кремния вблизи МФГ сравнивалось с зависимостью плотности фиксированного заряда N_f от температуры окисления в сухом кислороде кремния ориентаций (100) и (111) из работы [3], а также зависимостью N_f от температуры и времени отжига диоксида в инертной среде на кремнии ориентации (111) из работы [26].

В работе Дила с соавт. [3] исследовалась зависимость фиксированного заряда от температуры окисления и последующего отжига в неактивной среде (Ar, N₂). Величина N_f , по данным [3], во всех экспериментах достигала стационарного значения за время приблизительно от 10 мин при 900°C до 1 ч при 550°C и далее не изменялась. В исследуемом диапазоне толщин диоксида от 60 до 620 нм зависимости N_f от толщины обнаружено не было. Зависимости N_f от температуры финального окисления в сухом кислороде для SiO₂ на Si(100) и Si(111), по данным работы [3], показаны на рис. 1 (значки 1, 2). Величина N_f для SiO₂ на Si(100), по данным [3], во всех экспериментах была в 2–3 раза меньше, чем N_f для SiO₂ на Si(111). Толщина диоксида в этом эксперименте составляла приблизительно 200 нм. Как видно из рис. 1, с увеличением температуры окисления фиксированный заряд уменьшается до некоей минимальной величины N_{fm} при температуре окисления 1200°C. Величина N_{fm} составляла приблизительно $0.2 \cdot 10^{11}$ см⁻² для Si(100) и $1.5 \cdot 10^{11}$ см⁻² для Si(111). До этой же величины N_{fm} происходило уменьшение фиксированного заряда при отжиге в неактивной среде независимо от температуры отжига (значки 3, 4 на рис. 1).

В работе Монтилло и Бэлка [26] изучались зависимости величины N_f от температуры и времени отжига SiO₂ на Si(111) в инертной среде гелия. Зависимости N_f

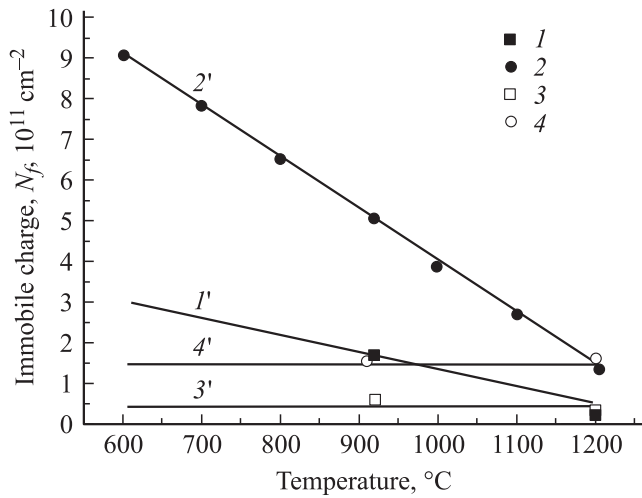


Рис. 1. Зависимости плотности фиксированного заряда от температуры окисления в сухом кислороде ($1, 1', 2, 2'$) и температуры отжига ($3, 3', 4, 4'$) для SiO_2 на Si ориентаций: $1, 1', 3, 3'$ — (100); $2, 2', 4, 4'$ — (111). Значки ($1-4$) — эксперимент [3], сплошные прямые ($1'-4'$) — расчет по модели.

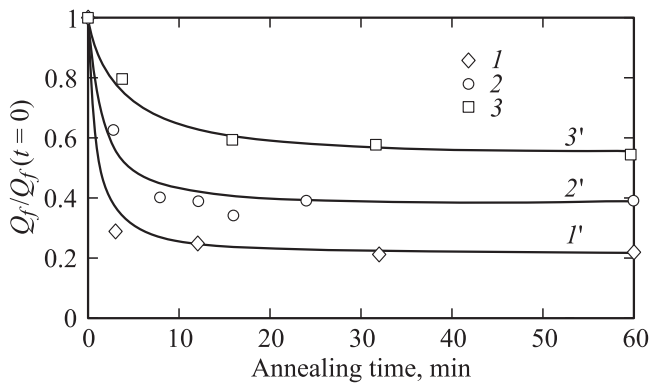


Рис. 2. Зависимости относительной плотности фиксированного заряда ($T_{\text{ок}} = 1000^\circ\text{C}$, $x_{\text{ок}} = 100\text{ нм}$) для SiO_2 на Si ориентации (111) от времени отжига при температуре, $^\circ\text{C}$: $1, 1'$ — 1000; $2, 2'$ — 800; $3, 3'$ — 700. Значки ($1-3$) — эксперимент [26], сплошные линии ($1'-3'$) — расчет по модели.

от температуры и времени отжига по данным работы [26] показаны на рис. 2 (значки $1-3$). Толщина диоксида, полученная окислением в сухом кислороде, составляла $\sim 100\text{ нм}$. Как видно из рис. 2, при отжиге в неактивной среде фиксированный заряд с увеличением времени отжига понижается тоже до некоей минимальной величины, зависящей в работе [26] от температуры отжига. Величина N_{fm} с увеличением температуры отжига уменьшалась от $7.2 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ при температуре 700°C до $2.8 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ при температуре 1000°C .

В связи с существованием некоей минимальной величины заряда, как при окислении, так и при отжиге, полагаем, что фиксированный заряд состоит из заряда, связанного с неравновесными МА кремния, и некоего

остаточного заряда другой природы:

$$Q_f = Q_{fI} + Q_{fm}, \quad N_f = N_{fI} + N_{fm}.$$

Соответствие расчета (сплошные линии $1'-4'$ на рис. 1 и $1'-3'$ на рис. 2) с экспериментальными данными [3,26] было получено при следующих температурных зависимостях параметров модели:

$$D_I = 1.55 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-1.14}{k_B T}\right) \text{ см}^2/\text{с};$$

$$s(100) = 2.59 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-2.07}{k_B T}\right) \text{ см/с},$$

$$s(111) = 2.43 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-1.88}{k_B T}\right) \text{ см/с}.$$

При отжиге в неактивной среде скорость окисления и соответственно скорость генерации МА кремния на МФГ равны нулю ($U_{\text{ок}} = 0$, $G = 0$), скорость поверхностной рекомбинации существенно ниже, чем при окислении, и, полагаем, не зависит от ориентации кремния и температуры отжига, $s_0 = 10^{-9}\text{ см/с}$. Константа скорости реакции взаимодействия межузельного кислорода и МА кремния в объеме диоксида k_I определяется через радиус взаимодействия, величина которого полагалась весьма малой, $r = 1\text{ нм}$, так что общий вклад этой реакции не превышал 10%. Это связано с тем, что, с одной стороны, как показано в ряде работ (см. [1,2]), образование нового диоксида кремния происходит в весьма узкой переходной области на МФГ шириной $5-10\text{ \AA}$. А с другой стороны, как показано в [27], небольшая часть МА кремния может выходить на поверхность диоксида, где окисляется окислителем газовой фазы. И то и другое обстоятельство указывает на слабое взаимодействие МА кремния и межузельного кислорода в объеме SiO_2 .

Найденный в модели коэффициент диффузии МА кремния в диоксиде кремния (кривая I на рис. 3) существенно превышает известные, экспериментально

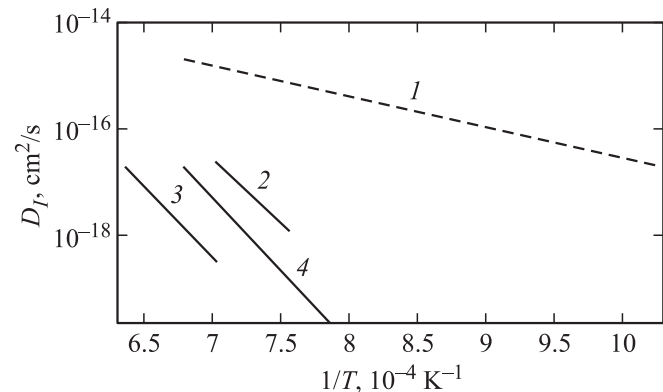


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии межузельных атомов Si в SiO_2 ; I — модель; экспериментальные данные из работ: 2 — [28], 3 — [29], 4 — [30].

определенные, значения коэффициентов самодиффузии кремния в диоксиде кремния (кривые 2–4 на рис. 3 по данным [28–30]). Это связано с тем, что в объем диоксида от МФГ диффундирует не сеточный, а межузельный кремний, слабо связанный с сеткой диоксида и имеющий поэтому большую величину коэффициента диффузии и меньшую энергию активации.

Скорость поверхностной рекомбинации МА кремния на МФГ при окислении (кривые 1, 1' на рис. 4) лежит в диапазоне литературных данных [22,23,31,32], в которых s определялась по исследованию поведения дефектов упаковки и ускорению диффузии примесей при термическом окислении кремния. При отжиге в неактивной среде скорость поверхностной рекомбинации s_0 (кривая 1'' на рис. 4) значительно меньше, чем при термическом окислении в соответствии с результатами [33].

Профили распределения концентрации МА кремния по глубине оксида, рассчитанные по модели, после окисления (в условиях эксперимента [3]) и отжига

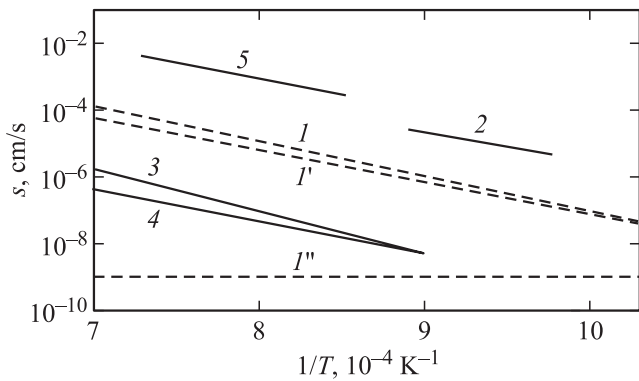


Рис. 4. Температурные зависимости скорости поверхностной рекомбинации межузельных атомов Si на межфазной границе Si–SiO₂: 1, 1', 1'' — модель, 1 — при окислении Si(100), 1' — при окислении Si(111), 1'' — при отжиге. Данные из работ: 2 — [22], 3 — [31], 4 — [32], 5 — [23].

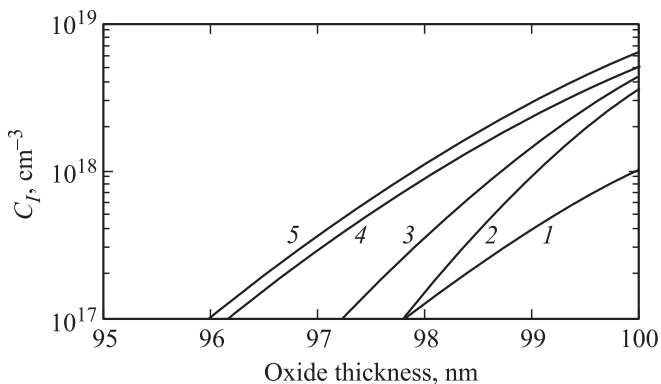


Рис. 5. Распределение межузельных атомов Si по толщине SiO₂ ($x_{\text{ox}} = 100$ нм) после окисления Si(111) при температурах, °C: 1 — 1100, 2 — 1000, 3 — 900, 4 — 800, 5 — 700. Время окисления, мин: 1 — 30, 2 — 82, 3 — 300, 4 — 1515, 5 — 11 000.

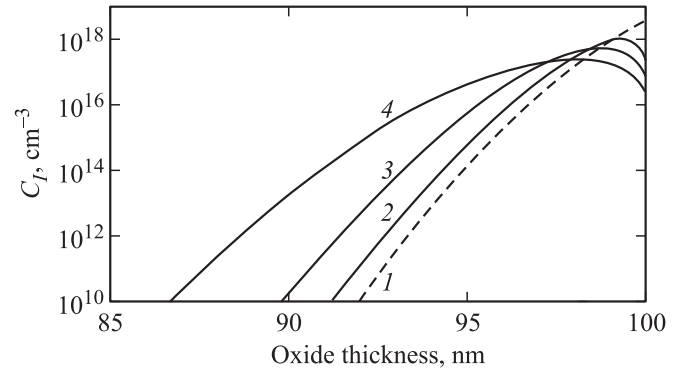


Рис. 6. Распределение межузельных атомов Si по толщине SiO₂: 1 — после окисления Si(111) при $T_{\text{ox}} = 1000^\circ\text{C}$ ($x_{\text{ox}} = 100$ нм); 2, 3, 4 — после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$. Время отжига, мин: 2 — 5, 3 — 15, 4 — 40.

(в условиях эксперимента [26]) показаны на рис. 5 и 6 соответственно. Как видно из рис. 5 и 6, основная часть МА кремния сосредоточена в узком слое, примыкающем к границе раздела Si–SiO₂, что согласуется с литературными данными [8,9] по локализации фиксированного заряда.

4. Обсуждение

В рамках предложенной модели уменьшение плотности фиксированного заряда N_f с увеличением температуры окисления связано с увеличением коэффициента диффузии МА кремния в SiO₂ и скорости их поверхностной рекомбинации более быстрыми темпами, чем рост скорости генерации за счет скорости окисления. В результате концентрация МА кремния вблизи МФГ падает с увеличением температуры окисления (рис. 1, 5), несмотря на увеличение скорости окисления. Кинетика спада фиксированного заряда при отжиге в неактивной среде в рамках предложенной модели определяется скоростью диффузии и рекомбинации МА кремния на МФГ в отсутствие генерации МА кремния ($G = 0$), в результате чего концентрация МА кремния вблизи МФГ падает с увеличением температуры и времени отжига (рис. 2, 6).

Уменьшение N_f с увеличением температуры окисления в работе Дила [10] объяснялось более полным окислением атомов кремния за счет увеличения скорости диффузии окислителя, являющейся лимитирующей стадией при высоких температурах окисления. Однако оставалось неясным, почему с понижением температуры окисления наблюдается увеличение N_f для толстых оксидов, где в общем случае процесс окисления тоже лимитируется доставкой окислителя. При отжиге уменьшение N_f связывалось со взаимодействием кремния с растворенным в оксиде кислородом. Это объяснение нашло развитие в модели Горонкина [12], в которой уменьшение N_f при отжиге объяснялось нейтрализа-

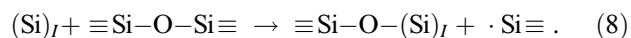
ей недоокисленного кремния в переходном слое на МФГ кислородом, оставшимся после завершения окисления в пленке диоксида кремния. Однако оценки показывают, что количество оставшегося кислорода много меньше количества недоокисленного кремния в переходном слое, поэтому нейтрализация недоокисленного кремния может быть только частичной. В качественной модели Райдера и Бермана [13] уменьшение N_f при повышении температуры окисления связывалось с ускорением реакции аннигиляции источников фиксированного заряда — комплексов $(\text{SiO})^+$, а уменьшение N_f при отжиге объяснялось отсутствием кислорода. Как отмечалось во введении, объяснение связи фиксированного заряда с недоокисленным кремнием в переходной области МФГ в моделях [10,12,13] вступает в противоречие с экспериментальными фактами.

В модели Акинванде и Пламмера [21] уменьшение величины N_f при увеличении температуры окисления или отжига объясняется ускорением процесса рекомбинации МА кремния на атомных ступеньках поверхности кремния, с которыми связывается фиксированный заряд. Как отмечалось во введении, ступеньки должны быть связаны, скорее, с поверхностными состояниями, локализованными непосредственно на МФГ, а не с фиксированным зарядом, локализованным в более широкой области диоксида кремния (около 2 нм по данным [8,9]), чем высота атомных ступенек (1.8–2.8 Å по данным [34]).

Существование остаточного фиксированного заряда Q_{fm} , полагаем, связано с дефектами диоксида кремния, отличными от неравновесных МА кремния. Такими дефектами могут быть собственные дефекты структуры SiO_2 , основой которых является нарушение или искажение регулярных связей кремнево-кислородной атомной сетки SiO_2 . Наиболее важные дефекты, принимающие активное участие в электрофизических процессах, образуются при разрыве $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -мостиковых связей. При этом вследствие тепловых флуктуаций возможен уход атомов кислорода с образованием дефекта, который представляет собой трехкоординированный атом кремния ($\equiv\text{Si}\cdot$), связанный с мостиковыми атомами кислорода, расположенный рядом с кислородной вакансией, названный E' -центром [35]. Другим видом дефектов, возникающим при разрыве $\text{Si}-\text{O}$ -связей, являются перекисные мостики или мостиковые перекисные связи. Такие связи можно рассматривать как результат образования нерегулярных $\text{O}-\text{O}$ -связей между двумя атомами немостикового кислорода: $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot\cdot\text{O}-\text{Si}\equiv\rightarrow\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. На основе перекисного мостика образуются дефекты, причиной возникновения которых является его разрыв. При этом происходит образование E' -центра и дефекта нового вида — перекисного радикала ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$), который представляет собой молекулярный ион кислорода O_2^- , связанный с одним атомом кремния [36]. Появление такого дефекта можно рассматривать как результат взаимодействия нейтральной молекулы кислорода с E' -центром в SiO_2 [36]. Такие дефекты, наиболее

вероятно, и являются ответственными за остаточный заряд. Величина остаточного заряда Q_{fm} в работе [10] не зависела от температуры отжига. Однако позже было обнаружено, что величина Q_{fm} уменьшается с увеличением температуры отжига [26,37]. Уменьшение уровня Q_{fm} можно связать с более полной релаксацией внутренних механических напряжений из-за процессов структурной перестройки в диоксиде кремния с увеличением температуры. Внутренние напряжения на МФГ $\text{Si}-\text{SiO}_2$ способствуют разрыву мостиковых связей и образованию E' -центров.

Отметим, что разрыву мостиковых связей могут способствовать и МА кремния в SiO_2 , в том случае, если они провзаимодействуют с мостиковым кислородом, замещая сеточный кремний по реакции:



В результате реакции (8) образуется трехкоординированный атом кремния с ненасыщенной связью, который, являясь донором, может давать вклад в фиксированный заряд взамен МА кремния.

Отметим, что в рамках предложенной модели может быть объяснена связь между плотностью поверхностных состояний и фиксированного заряда, наблюдаемая в работе [38] и проявляющаяся в одинаковой зависимости от ориентации поверхности Si и от температуры окисления. Избыточные МА кремния в SiO_2 вблизи МФГ, отвечающие за фиксированный заряд, при стоке (рекомбинации) на поверхности кремния могут образовывать P_b -центры, отвечающие за поверхностные состояния.

5. Заключение

Разработана количественная модель, связывающая образование фиксированного заряда в диоксиде кремния с генерацией МА кремния при термическом окислении. Согласно предложенной модели, величина фиксированного заряда связывается с количеством неравновесных МА кремния в SiO_2 вблизи МФГ и определяется диффузией последних в глубь оксида и их поверхностной рекомбинацией на МФГ. Существование остаточного фиксированного заряда после отжига объясняется присутствием в диоксиде кремния других положительно заряженных собственных дефектов диоксида кремния, по-видимому, E' -центров. Модель позволяет описать возрастание фиксированного заряда при снижении температуры окисления и его уменьшение при отжиге в нейтральных средах (треугольник Дила) для диоксида кремния на кремнии ориентаций (100) и (111) в широком диапазоне температур (от 650 до 1200°C).

Авторы выражают благодарность А.П. Барабану за полезное обсуждение модели.

Список литературы

- [1] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев. *Система кремний–диоксид кремния субмикронных СБИС* (М., Техносфера, 2003).
- [2] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. *Электроника слоев SiO₂ на кремнии* (Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1988).
- [3] В.Е. Deal, М. Sclar, А.С. Grove, Е.Н. Snow. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 266 (1967).
- [4] E. Poindexter, P. Caplan, Deal B. *J. Appl. Phys.*, **52**, 879 (1981).
- [5] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2449 (1998).
- [6] А.В. Емельянов, В.В. Егоркин. *Поверхность*, № 11, 44 (1987).
- [7] P. Somers, A. Stesmans, V.V. Afanas'ev, C. Clayes, E. Simoen. *J. Appl. Phys.*, **103**, 033 703 (2008).
- [8] Л.К. Думиш, В.Н. Ребров, Ю.В. Федорович. *Электрон. техн. Сер. 2*, 25 (1967).
- [9] R.J. Powell, C.N. Berglund. *J. Appl. Phys.*, **42**, 4390 (1971).
- [10] В.Е. Deal. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 198 (1974).
- [11] M. Hamasaki. *Sol. St. Electron.*, **25**, 205 (1982).
- [12] H. Goronkin. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 314 (1977).
- [13] S.I. Raider, A. Berman. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 629 (1978).
- [14] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner. *J. Appl. Phys.*, **61**, 629 (1987).
- [15] S.P. Murarka. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 587 (1979).
- [16] В.А. Арсламбеков, А. Сафаров. *Микроэлектроника*, **9**, 54 (1980).
- [17] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **45**, 1567 (1974).
- [18] W.A. Tiller. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 689 (1981).
- [19] В.А. Арсламбеков. В сб.: *Проблемы физической химии поверхности полупроводников*, под ред. А.В. Ржанова (Новосибирск, 1978) с. 107.
- [20] F. Rochet, B. Agius, S. Rigo. *Adv. Phys.*, **35**, 237 (1986).
- [21] A.I. Akinwande, J.D. Plummer. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2573 (1987).
- [22] S.W. Crowder, C.J. Hsieh, P.B. Griffin and J.D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, **76**, 2756 (1994).
- [23] A.M. Agarwal, S.T. Dunham. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5313 (1995).
- [24] О.В. Александров, А.И. Дусь. *ФТП*, **42**, 1400 (2008).
- [25] В.Е. Deal, А.С. Grove. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
- [26] F. Montillo, P. Balk. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1463 (1971).
- [27] Z. Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 153 516 (2006).
- [28] D. Mathiot, J.P. Schunck, M. Perego, M. Fanciuli, P. Normand, C. Tsamis, D. Tsoukalas. *J. Appl. Phys.*, **94**, 2136 (2003).
- [29] D. Tsoukalas, C. Tsamis, P. Normand. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7809 (2001).
- [30] T. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **93**, 3674 (2003).
- [31] K. Taniguchi, D.A. Antoniadis, Y. Matsushita. *J. Appl. Phys.*, **42**, 961 (1983).
- [32] D. Collard, K. Taniguchi. *IEEE Tans. Electron. Dev.*, **33**, 1454 (1986).
- [33] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [34] M.T. Tang, K.W. Evans-Lutterodt, M.L. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 748 (1994).
- [35] C.R. Helms, E.H. Poindexter. *Rep. Progr. Phys.*, **57**, 791 (1994).
- [36] A. Edwards, W. Fowler. *Phys. Rev. B*, **26**, 6649 (1982).
- [37] A.I. Akinwande, C.P. Ho, J.D. Plummer. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 263 (1984).
- [38] R.R. Razouk, В.Е. Deal. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1573 (1979).

Редактор Т.А. Полянская

Model of the fixed charge formation in the thermal silicon dioxide

O.V. Aleksandrov, A.I. Dus'

St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The quantitative model of fixed charge (Q_f) formation in the silicon dioxide by thermal silicon oxidation is developed. Value Q_f is defined by the quantity of silicon interstitial atoms near the interface Si–SiO₂, formed at processes of their generation and recombination at interface result, and also by their diffusion into dioxide. The model allows to describe the reduction of the fixed charge with increasing oxidation temperature, and also with annealing in neutral ambient for silicon dioxide on silicon with orientations (100) and (111) in a wide range of temperatures.