

# РАДИАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР SiO<sub>2</sub>/Si

П.В.Кучинский, Г.А.Лисовский

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко" Белгосуниверситета (ул. Курчатова, 7. 220106, Минск, Беларусь. Тел. (375-17)277-59-45, факс 278-04-17)

Спектры ИК поглощения сухих и пироженных термических пленок SiO<sub>2</sub>, выращенных по стандартной промышленной технологии, демонстрируют различия в структуре ближнего порядка, что сказывается на их электрофизических свойствах. Установлено, что основные различия, определяющие электрофизические характеристики и локальную структуру пленок, формируются на технологической стадии их изготовления через процессы вязкоупругой релаксации механических напряжений в двуслойной системе SiO<sub>2</sub>/Si. Гамма-облучение вызывает лишь перезарядку изначально существующих ловушек в подзатворных окислах МОП структур.

Сделан вывод о возможности использования ИК колебательной спектроскопии для адекватной оценки качества выращенных термических пленок SiO<sub>2</sub> в технологии микроэлектроники без дополнительных затрат на изготовление SiO<sub>2</sub> тестовых МОП структур.

## Введение

Применение радиационных воздействий в микроэлектронном производстве позволяет наиболее эффективно оценить зарядовую чувствительность пленок двуокиси кремния, а также качество соответствующих технологических процессов. Однако применение традиционной методики, основанной на регистрации вольтфарадных характеристик МОП структур, дает лишь интегральное значение заряда в окисле без идентификации его компонент по соответствующим центрам, что усложняет оптимизацию технологических процессов.

В этой связи инфракрасная (ИК) спектроскопия является весьма удобным инструментом для исследования примесного состава и структуры ближнего порядка в сетке SiO<sub>2</sub>. Известно, что одним из фундаментальных параметров двуокиси кремния является угол  $\theta$  мостиковой связи Si-O-Si, который может изменяться в широких пределах и определять электронные и оптические свойства пленок SiO<sub>2</sub>. Из трех основных колебательных мод в SiO<sub>2</sub>, асимметричные колебания сопровождаются максимальным изменением дипольного момента связи Si-O-Si, по сравнению с другими типами колебаний, поэтому эта полоса наиболее ярко проявляется в спектрах ИК поглощения и используется наиболее часто в литературе для определения ряда параметров структуры SiO<sub>2</sub>. Цель настоящей работы – сравнительный анализ изменения спектроскопических и электрофизических характеристик систем SiO<sub>2</sub>/Si, подвергнутых внешним воздействиям.

## I. Методика эксперимента

Для изучения электрофизических характеристик систем SiO<sub>2</sub>/Si были изготовлены структуры, представляющие собой планарные МОП конденсаторы. Подзатворный окисел толщиной 30 нм формировался двумя способами: пироженным окислением пластин кремния КЭФ-4.5 при температуре 850°C и в атмосфере сухого кислорода при 1000°C. В качестве материала полевых электродов использовался поликремний толщиной 0.4 мкм. Полученные образцы подвергали облучению гамма-квантами от

кобальтового источника <sup>60</sup>Co с мощностью дозы 1,78 Гр/с. Кроме  $\gamma$ -<sup>60</sup>Co, проводилось также дополнительное облучение  $\alpha$ -частицами от источника <sup>239</sup>Pu (поток энергии в угол  $2\pi$  ср -  $7.7 \cdot 10^{-6}$  Вт, энергия частицы – 0,825 пДж).

Для изучения при помощи ИК спектроскопии колебательных свойств, дающих информацию о локальной структуре SiO<sub>2</sub>, толщина пленок пироженного и сухого окислов составляла соответственно 110 и 90 нм. Пироженное окисление осуществлялось при 850°C в течение 85 мин, сухое – при 1000°C, 185 мин. Оптические спектры пропускания регистрировались ИК Фурье-спектрометром Perkin-Elmer "Spectrum-1000". Для выделения эффектов, связанных с окисными пленками, спектры SiO<sub>2</sub>/S нормировались на спектры пропускания чистого Si, полученного на части образцов травлением окисла в 1:100 растворе HF. Тогда  $T_{ок} = T/T_{Si}$ , где T, T<sub>Si</sub> – пропускание окисленного и чистого кремния, соответственно. Для анализа и построения спектров поглощения использовался подход [1] с использованием метода базовой линии. Поскольку не учитываются эффект отражения, такое определение поглощения в пленках не является строгим, однако полученные данные можно использовать для качественных оценок.

## II. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе регистрировались обзорные спектры пропускания в диапазоне 400 – 4000 см<sup>-1</sup> и исследовалась в основном полоса асимметричных колебаний AS. Указанная полоса состоит из острого пика при 1077 и 1074,5 см<sup>-1</sup> для сухого и пироженного окислов соответственно, и высокочастотного плеча при  $\approx 1200$  см<sup>-1</sup>. Пик соответствует поперечной TO моде асимметричных колебаний мостикового кислорода в ситуации, когда соседний кислородный атом колеблется в фазе с ним (линия AS<sub>1</sub>) и напротив, для противофазных движений, характеризующих высокочастотное плечо, имеем TO<sub>2</sub> моду. Пироженный и сухой окислы характеризуются противоположными соотношениями между позицией на оси

волновых чисел максимума поглощения  $\bar{\nu}_{\max}$  и шириной  $w$  полосы  $AS_1$  на ее полувысоте. Полагая, что нормированная на толщину окисла площадь полосы  $AS$  пропорциональна концентрации  $N$  поглощающих связей Si-O-Si ( $N \sim (1/d_{ox}) \int_{AS} (A(\nu)/\nu) d\nu$ ), получаем отношение для исходных (необлученных) структур  $N_{\text{пир}}/N_{\text{сух}} \approx 1,11$ . Это значение не равно единице и свидетельствует о различиях в микроструктуре

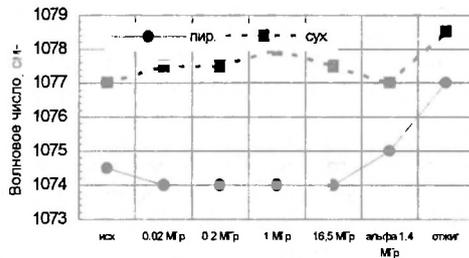


Рис. 1. Влияние обработок на положение максимума линии  $AS_1$

окислов. В качестве возможного объяснения можно предположить, что молярная плотность пирогенного  $SiO_2$  выше, чем сухого, или же сухой окисел характеризуется большим числом разорванных силоксановых связей. Исходя из модели действия силовых констант, запишем соотношение для частоты асимметричных колебаний (мода  $AS_1$ ) [2,3]:

$$\omega_{TO}^{AS} = [2(\alpha \sin^2 \theta / 2 + \beta \cos^2 \theta / 2) / m_O]^{1/2} \quad (1)$$

где  $\alpha$  - силовая постоянная связи Si-O (600 Н/м);  $\beta$  - силовая постоянная нецентральных сил,  $m_O$  - масса атома кислорода. Из (1) имеем  $\theta$  для исходных пирогенного и сухого окислов 137,9° и 138,8°, соответственно. Поскольку длина связи Si-O не изменяется и, предполагая, что плотность  $SiO_2$  обратно пропорциональна кубу Si-Si расстояния ( $d_{Si-Si} = 2d_{Si-O} \sin(\theta/2)$ ), можно связать наблюдаемые различия в плотности сухого и пирогенного окислов с обнаруженными различиями в углах  $\theta$ . Тогда для относительного числа поглощающих связей, пропорционального отношению плотностей, можно записать:

$$\frac{N_{Si-O-Si}^{пир}}{N_{Si-O-Si}^{сух}} = \left( \frac{\sin \theta_{сух} / 2}{\sin \theta_{пир} / 2} \right)^3 \quad (2)$$

Полученное из (2) относительное число связей Si-O-Si равно 1,01, что меньше экспериментально найденного значения (1,11). Из полученного несоответствия можно заключить, что в нашем случае фактор плотности не является определяющим и необходимо принять во внимание иную причину. Как уже отмечалось, другим фактором, ответственным за уменьшение  $N$  в случае сухого окисла, является разрыв силоксановых связей на технологической стадии формирования окисных пленок. Действительно, структурное несоответствие, обусловленное различиями молярных объемов кремния и

растущей на нем пленки, индуцируют в последней сжимающие механические напряжения с градиентом у границы раздела [4-5]. Высокотемпературное окисление кремния может сопровождаться процессами вязкоупругого течения окисла, определяемого соответствующими постоянными времени релаксации. Исходя из реологической модели Максвелла, запишем выражение для напряжений [4]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(t/\tau), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  - начальное значение напряжений,  $\tau = \eta/G$  - постоянная времени релаксации,  $\eta, G$  - вязкость и модуль сдвига ( $G^{-1} = 2(1+P)/Y$ )  $P, Y$  - коэффициент Пуассона и модуль Юнга для  $SiO_2$ . Поскольку модуль сдвига слабо зависит от температуры, то релаксационный процесс в основном определяется экспоненциальной температурной зависимостью вязкости [4]:

$$\eta = 2 \times 10^{-7} \exp(5,4/kT) \quad (4)$$

В таблице 1 представлены релаксационные времена при  $Y = 7,2 \times 10^{11}$  дн/см<sup>2</sup> и  $P = 0,17$  для различных температур окисления (отжига). Из таблицы 1 видим, что для сухого окисла постоянная  $\tau$  меньше длительности технологи-

Таблица 1  
Постоянная времени  $\tau$  в зависимости от температуры окисления.

T (°C)	Время окисл., с	$\tau$ , с	$\nu_{AS_1}$ , см <sup>-1</sup>
850	$5,1 \times 10^3$	$1,0 \times 10^6$	1074,5
900		$9,8 \times 10^4$	
950		$1,1 \times 10^4$	
1000	$1,11 \times 10^4$	1500	1077

ческого процесса окисления (185 мин.) и в соответствии с моделью вязкоупругой релаксации будет наблюдаться релаксация напряжений с переключением и частичным разрывом связей Si-O-Si. Напротив, для пирогенного окисла соотношение указанных времен противоположное, окисел не будет успевать релаксировать и в нем напряжения останутся "замороженными".

Используя такие микроскопические параметры, как угол связи  $\theta$  и расстояние  $d_{Si-O-Si}$ , авторы [5] получили соотношения для оценки напряжений в окисле по экспериментально определяемому положению максимума полосы асимметричных валентных колебаний:

$$\sigma = \left( \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} \right) \left( \frac{Y}{1-P} \right) \quad (4)$$

где  $\nu_1 = 1078,5$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_2$  - экспериментальное значение. Для пирогенного ( $\nu_2 = 1074,5$  см<sup>-1</sup>) и сухого ( $\nu_2 = 1077$  см<sup>-1</sup>) окислов получаем из (4) величину сжимающих напряжений  $3,2 \times 10^9$  и  $5,3 \times 10^8$  дн/см<sup>2</sup>, соответственно. В таблице 2

приведены основные данные по объемной плотности, механическим напряжениям и концентрации мостиковых связей в пирогенных (850°C) и сухих (1000°C) пленках SiO<sub>2</sub>. Как уже

Таблица 2.  
Основные параметры пирогенного (850 °С) и сухого (1000 °С) окислов.

T (°C)	d <sub>Si-Si</sub> (Å)	σ (×10 <sup>8</sup> , дн/см <sup>2</sup> )	N <sub>Si-O-Si</sub> (отн. ед.)	Δθ°
850	3,01	32,0	6,84	27,1
1000	3,03	5,3	6,09	26,2

обсуждалось, можно сделать вывод, что различия в величине N вызваны не столько формированием более высокой плотности в случае пирогенных пленок, сколько более интенсивным развитием процессов вязкого течения в технологии сухого окисления и, как следствие, снижение σ через механизм разрыва мостиковых связей с генерацией собственных дефектов в матрице SiO<sub>2</sub>. Пирогенный окисел характеризуется не только более высокими значениями плотности и относительной упругой деформации, но и большей локальной разупорядоченностью Δθ° в углах Si-O-Si. В таб. 2 представлены данные по Δθ° из модели силовых констант, согласно которой ширина Δω полосы AS<sub>1</sub> и ее положение по оси волновых чисел изменяются в противоположных направлениях [3].

На рис. 1 представлено положение моды AS<sub>1</sub> для пирогенного и сухого окислов, подвергнутых последовательному облучению гамма-дозами 0,02, 0,2, 1 и 16,5 МГр. После набора гамма-дозы 16,5 МГр те же образцы облучались альфа - частицами дозой 1,4 МГр. Для предотвращения дополнительного окисления образцов, термический отжиг проводился в вакууме при 1000°C в течение 1 часа. Как видим, для всех значений поглощенных доз основное различие между пирогенным и сухим окислами сохраняется: полоса AS<sub>1</sub> для сухого окисла имеет сравнительно меньшую ширину и располагается при более высоких значениях волновых чисел. Ситуация кардинально изменяется после термического отжига, приводящего к сближению

оптических характеристик пленок за счет вязкого течения пирогенного окисла. Дозовые зависимости не проявляют существенных изменений.

Облучение в активном режиме МОП конденсаторов (на затворы подавалось положительное смещение 5 В) дало следующие результаты по изменению напряжения середины зоны при дозе 10<sup>4</sup> Гр: 0,32 В (пирогенный) и 1,87 В (сухой). Более низкая радиационная стойкость сухих окислов указывает на более высокую концентрацию точечных дефектов, ответственных за накопление радиационно-индуцированного заряда.

### Заключение

Спектры ИК поглощения сухих и пирогенных термических пленок SiO<sub>2</sub>, выращенных по стандартной промышленной технологии, демонстрируют различия в структуре ближнего порядка, что сказывается на их электрофизических свойствах. Основные различия, определяющие оптические и электрические параметры образцов, в основном формируются на стадии их изготовления. Радиационные воздействия лишь только проявляют собственные дефекты биографического происхождения. Облучение, в какой-то степени, вызывает перестройку структурной сетки окисла, но без генерации дефектов, предположительно через переключение силоксановых связей в более равновесные конфигурации. Кардинально, ближний порядок в окисле можно изменить только высокотемпературными, но не радиационными (до значений дозы порядка 17 МГр) обработками.

### Список литературы

1. I.W.Boyd, I..B.Wilson // J. Appl Phys. -1982. -V.53. -N6. P.4166.
2. A.Lehmann, L.Schumann, K.Hubner // Phys. Stat. Sol. (b). -1983. -V.117. -N2. P.689.
3. F.L.Galeener // Phys. Rev. B. -1979. -V.19. -N8. P. 4292.
4. G.Charitat, A.Martines // J. Appl Phys. -1984.-V.55. - N4. P.909.
5. J.T. Fitch, C.H. Bjorkman, G. Lucowsky // J. Vac. Sci. Technol. B.-1989. -V.7. N4. - P.775.

## RADIATION VARIATION ELECTROPHYSICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF THE SiO<sub>2</sub>/Si STRUCTURES

P.V.Kuchinskii, G.A.Lisovskii

*Institute of Applied Physical Problems.Kurchatov str. 7, 220064 Minsk, Belarus.*

*Phone (+375-17) 277-59-45, fax 278-04-17*

We have shown, that the IR absorption spectrums of SiO<sub>2</sub> films, obtained by pyrogenic (850°C) oxidizing of silicon and oxidizing (1000°C) in an atmosphere of dry oxygen, have differs in structure of the short-range order. The electrophysical characteristics of obtained films essentially differ. The greatest stability of parameters in relation to exterior actions (γ-irradiation, injection of electrons) is observed by pyrogenic oxides. The experiments on an irradiation and thermal treatment imitating relevant technological operations are carried out. It have been shown, that the basic differs in local structure and physical properties of films are formed at a technological stage of their production through processes of a viscoelastic relaxation of mechanical voltages in two-sheeted system SiO<sub>2</sub>/Si. The role of an irradiation is only a recharge of initially existing (biographic) defects. It is offered to use an IR oscillatory spectroscopy for diagnostics of a films quality of dioxide of silicon.