

ВОДОРОДНЫЙ ПЕРЕНОС СЛОЕВ КРЕМНИЯ НА САПФИР И КРЕМНИЙ С HIGH-K PEALD НАНОСЛОЯМИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В.П. Попов¹⁾, В.А. Антонов¹⁾, А.К. Гутаковский¹⁾, И.Е. Тыщенко¹⁾, А.В. Мьяконьких²⁾, К.В. Руденко²⁾

¹⁾ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН,

пр. Ак. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия, popov@isp.nsc.ru

²⁾ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский пр. 36, 117218 Москва, Россия, rudenko@ftian.ru

Перенос тонких слоев кремния имплантированным водородом на диэлектрические или полупроводниковые подложки для создания гетероструктур должен обеспечивать соединение неизоструктурных материалов с различными коэффициентами термического расширения, чтобы можно было проводить отжиг дефектов и технологические операции при повышенных температурах. Исходно аморфные слои диэлектриков, нанесенные на подложки методом плазменнотимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС АСО) также содержат водород в концентрации несколько ат.%, который наряду с имплантированным водородом, диффундирующим к границе срачивания, приводит к образованию блистеров и отслаиванию пленки кремния при высокотемпературном отжиге. Предварительной имплантацией ионов с $E/M = 28$ отн.ед. из атмосферы в подложку удалось обеспечить геттерирование и связывание водорода внутри нарушенного имплантацией слоя подложки, что предотвратило формирование водородных блистеров на поверхности при последующих термообработках структур кремний-на-изоляторе (КНИ) и кремний-на-сапфире (КНС) с ультратонкими межслойными слоями high-k диэлектриков. Подвижность носителей заряда в слоях кремния таких гетероструктур, измеренная методом Y-функции в псевдо-МОП транзисторах, лишь незначительно уступает подвижности в объемном кремнии.

Ключевые слова: имплантация; бондинг; скалывание водородом; геттерирование газов.

HYDROGEN TRANSFER OF SILICON LAYERS ON SAPPHIRE AND SILICON WITH HIGH-K NANOLAYERS OF PEALD DIELECTRICS

V.P. Popov¹⁾, V.A. Antonov¹⁾, A.K. Gutakovskiy¹⁾, I.E. Tyschenko¹⁾, A.V. Miakonkhich²⁾, K.V. Rudenko²⁾

¹⁾A.V. Rzhanova ISP SB RAS, 13 Ak. Lavrentieva Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, popov@isp.nsc.ru

²⁾K.A. Valiev FTAIN RAS, 36 Nakhimovskiy Ave., 117218 Moscow, Russia, rudenko@ftian.ru

The transfer of thin layers of silicon by implanted hydrogen ions on dielectric (sapphire, silicon dioxide) or semiconductor (silicon with thin oxide layers) substrates for heterostructures must be able to bond the materials with different coefficients of thermal expansion, to allow annealing of defects and technological operations at elevated temperatures. Initially amorphous dielectric layers deposited on the substrate by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) also contain hydrogen in a concentration of several at.%, which along with the implanted and diffused to the bonding interface leads to the formation of blisters and flaking of the silicon film at high temperature annealing. Pre-implantation of ions with $E/M = 28$ arb. un. from the atmosphere to the substrate with fluence higher than $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and subsequent thermal treatment at the temperatures higher than 600°C allows to getter and bind hydrogen atoms in the layer disturbed by implantation inside the substrate, which prevented the formation of hydrogen blisters on the bonding interface during subsequent heat treatment of silicon-on-insulator (SOI) and silicon-on-sapphire (SOS) structures with ultra-thin interlayer stacks of high-k dielectrics. This procedure allows producing SOI heterostructures with ultrathin buried oxide (UTBOX) high-k dielectric layers. The equivalent oxide thickness of buried oxide (BOX) layers relative to the silicon dioxide is below 5 nm for such heterostructures. The measured by the Y-function method mobility of charge carriers in pseudo-MOSFETs on silicon layers of the high-k SOI heterostructures is few times inferior to the mobility in bulk silicon.

Keywords: implantation; bonding; cleavage by hydrogen; gas gettering.

Введение

Водородный перенос тонких слоев кремния на диэлектрические или полупроводниковые подложки перспективен для создания трехмерной, носимой и/или гибкой электроники. Подобная гетероинтеграция должна обеспечивать соединение материалов с несогласованными решетками и минимальными дефектами на гетерогранице, а при различных коэффициентах термического расширения (КТР) обеспечивать пластичность для того, чтобы проводить последующие отжиги дефектов и технологические операции при повышенных температурах. Одним из вариантов может быть применение твердотельного срачивания через промежуточный аморфный слой, обеспечивающий согласование слоев по КТР и минимизацию оборванных связей на гетерограницах за счет пластической вязкости.

Метод плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС АСО) позволяет получать атомарно-гладкие аморфные или нанокристалли-

ческие покрытия нанометровых толщин на любых подложках [1,2]. Наибольший интерес в качестве таких слоев представляют диэлектрики на основе диоксида гафния, благодаря их полной совместимости с современной КМОП технологией, а также сегнето- и пьезоэлектрическим свойствам, обеспечивающим новую функциональность электронным приборам на их основе в виде энергонезависимой памяти, нейронных сетей и сенсоров [3-5].

Целью работы являлось исследование свойств структур кремний-на-изоляторе (КНИ) с high-k диэлектриком HfO_2 в качестве межслойного материала, нанесенного методом ПС АСО перед бондингом и водородным переносом на две различные монокристаллические подложки – сапфир и кремний. В первом случае ожидалось обнаружить гетероэпитаксиальную кристаллизацию межслойного диэлектрика на гетерограницах с сапфиром и кремнием с различными ориентациями, а во втором с одинаково ориентированными и более круп-

ными кристаллическими блоками. Первый тип подложки с с-ориентацией (0001) сапфира не согласуется с (001) ориентацией кремния, но обеспечивает большие деформации сжатия до ~0.3% в кремнии после высокотемпературного отжига [6], а второй тип позволяет исследовать кристаллизацию скрытых в объеме кремния нанометровых слоев диоксида гафния при высокотемпературных обработках, что важно для его применения в качестве изолятора в КНИ структурах.

Основная часть

Пластины сапфира диаметром 100 мм с с-ориентацией поверхности, параллельной плоскости решетки (0001), и такие же по размеру пластины кремния п-типа с ориентацией (100) подвергались влажной химической обработке в растворах RCA-1 и RCA-2. Формирование внутреннего гетера в подложках кремния и сапфира осуществлялось имплантацией ионов N_2^+ и CO^+ с $E/M = 28$ отн.ед. из атмосферы при энергии 90 кэВ флюенсом, больше чем $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в вакууме при температурах от 600°C и выше.

Непосредственно перед осаждением диэлектриков по процедуре PEALD, поверхность пластин очищалась сначала в растворе H_2O_2/NH_3 , а затем в плазме NH_3 при мощности 500 Вт и рабочем давлении 50 мТорр в течение 2 мин. Нанесение стеков PEALD стехиометрических слоев диоксида гафния HfO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 в установке Flex Al (Oxford Instruments) проводили циклами в кислородной плазме. Слои HfO_2 толщиной 6-20 нм были сформированы из прекурсора тетрааксэтилметиламиногафия при 300°C. Слои Al_2O_3 толщиной 2-8 нм формировались из прекурсора триметилалюминия при 300°C. После PEALD процедуры меньшая часть пластин кремния использовалась в качестве донорных пластин для имплантации водорода и последующего переноса слоев кремния и high-k диэлектриков на исходные подложки сапфира и кремния по методу Smart Cut, а большая часть служила подложками для переноса только слоя кремния по способу DeleCut с бондингом в вакууме при повышенной температуре 80-350°C [7].

Имплантация ионов H_2^+ с энергией 120 кэВ флюеном $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ проводилась в кремний на установке с электростатическим сканированием пучка ионов током 40-80 мкА. Облученные водородом пластины кремния и подложки с нанесенными слоями PEALD HfO_2 , Al_2O_3 суммарной толщиной до 30 нм проходили непосредственно перед бондингом влажную химическую обработку и активацию поверхности в кислородной плазме. Скалывание соединенных пар пластин осуществлялось в атмосфере кислорода при температуре 450°C.

Свойства перенесенных 500 нм слоев кремния и high-k межслойных диэлектриков определялись на всех стадиях с помощью оптических (рамановская спектроскопия и спектральная эллипсометрия), структурных (атомно-слоевая и просвечивающая электронная микроскопии) и электрофизических (CV и IV) измерений на мезаструктурах и псевдо-МОП транзисторах.

После скалывания качество переноса слоев Si, а также стеков HfO_2 , Al_2O_3 контролировалось опти-

чески по поверхности КНИ и КНС пластин и в микроскопе Karl Zeiss Axio Imager (рис. 1, 2).

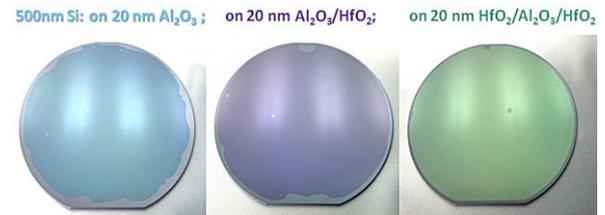


Рис. 1. 4" КНИ пластины с тремя различными стеками high-k диэлектриков встроенного оксида

Fig. 1. 4" SOI wafers with three different high-k UTBOX stacks

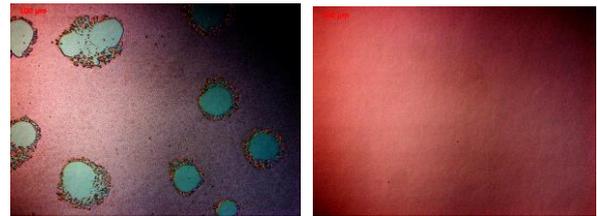


Рис. 2. Оптическая микрофотография поверхности слоя кремния 4" КНИ пластины с high-k стеком встроенного оксида BOX $HfO_2/Al_2O_3/HfO_2$ толщиной 20 нм без геттерирующего слоя (а) и с геттером водорода в подложке (б)

Fig. 2. Optical microimage of the surface of a silicon layer on 4" SOI wafer with a high-k buried oxide (BOX) stack $HfO_2/Al_2O_3/HfO_2$ with 20 nm thickness without a getter layer (a), and with the hydrogen getter in the substrate (b)

Площадь переноса слоя кремния на покрытые диоксидом гафния подложки во всех случаях превышала 95% и была заметно меньше для стеков с верхним слоем оксида алюминия. Основным типом дефектов являлись 5-10 мкм газонаполненные блистеры или отверстия в слое кремния плотностью до 10^2 см^{-2} из-за накопления водорода на границе срачивания и барьерных свойств high-k диэлектриков [8]. Последующие термообработки не приводили к образованию на поверхности новых дефектов в форме блистеров или отверстий.

Высокотемпературный отжиг в интервале 600 – 1100°C в атмосфере аргона или азота проводился после скалывания и химического удаления верхнего нарушенного слоя с водородом толщиной ~50 нм. Поперечные сечения результирующих структур КНС и КНИ после переноса и отжига при 1000°C в течение 1 часа представлены на микроизображениях высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на рис. 3, 4. Для структур кремний-на-сапфире (КНС) кристаллизация межслойного HfO_2 приводит к микрокристаллической структуре из смеси моноклинной M - (Pmn) и орторомбической OI - ($Psa2_1$) фаз (рис. 3). Ранее на этом же образце в другой области нами также была экспериментально обнаружена орторомбическая фаза OII - ($Pmn2_1$) [9]. Точно такая же фаза наблюдается в high-k КНИ структурах со стеком 10 нм слоев HfO_2 и Al_2O_3 (рис. 4). Микрокристаллическая структура в этом случае содержит в основном OII - орторомбическую фазу, микрокристаллиты которой ориентированы по осям $[001] \parallel [1-10]$ и $[3-11] \parallel [1-10]$ относительно решетки (100) кремния.

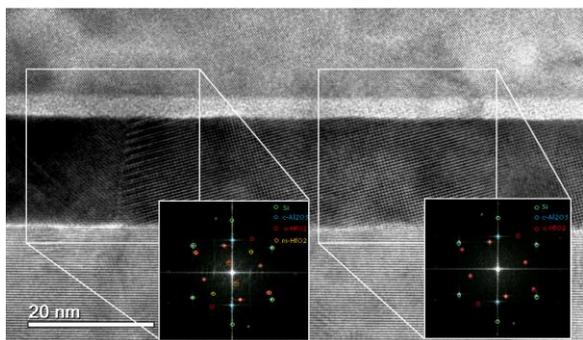


Рис. 3. ВРЭМ микроизображения гетероструктур из кремния, диоксида гафния и сапфира (оксида алюминия): а – для КНС структуры; б – для КНИ структуры со стеком из двух 10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2 . На вставках FFT карты рефлексов плоскостей решеток кремния (зеленые кружки), диоксида гафния (красные кружки для орторомбической OI (Psa_2) и желтые для моноклинной M (Pmn) фаз, соответственно), и сапфира (синие кружки) из выделенных областей внутри белых квадратов

Fig. 3. HREM microimages of heterostructures of silicon hafnium dioxide and sapphire (aluminum oxide): a - for the SOS structure; b - for the SOI structure with a stack of two 10 nm layers Al_2O_3 and HfO_2 . On the inserts: the FFT maps of silicon (green circles), hafnium dioxide (red circles for orthorhombic OI (Psa_2) and yellow circles for M (Pmn) phases, respectively), and sapphire (blue circles) lattices inside the white squares

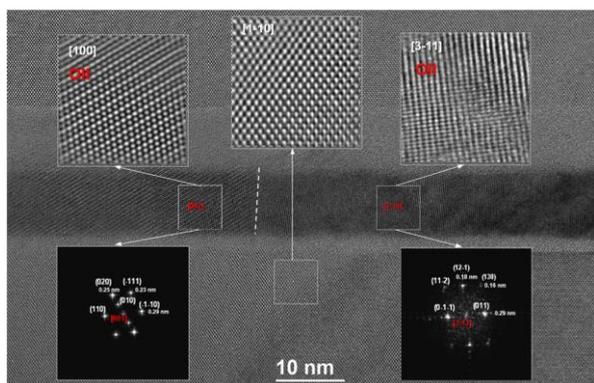


Рис. 4. ВРЭМ микроизображения гетероструктур из кремния, диоксида гафния и сапфира (оксида алюминия): а – для КНС структуры; б – для КНИ структуры со стеком из двух 10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2 . На вставках FFT карты рефлексов плоскостей решеток кремния, диоксида гафния и сапфира из выделенных областей внутри белых квадратов

Fig. 4. HREM microimages of heterostructures of silicon hafnium dioxide and sapphire (aluminum oxide): a - for the SOS structure; b - for the SOI structure with a stack of two 10 nm layers Al_2O_3 and HfO_2 . On the inserts: the FFT maps of silicon, hafnium dioxide and sapphire lattice plane spots from the selected areas inside the white squares

Анализ FFT карт отражения для кристаллита Pmn_2 HfO_2 с осью [3-11], параллельной оси [1-10] слоя и подложки кремния, показывает, что для этих двух решеток полностью совпадают плоскости (130) и (113) соответственно (рис. 4). В свою очередь два кристаллита диоксида гафния с осями [3-11] и [00-1] имеют совпадающие семейства плоскостей (011), что обеспечивает минимум межзеренной энергии между ними. Другой вариант взаимной ориентации представлен на рис. 5.

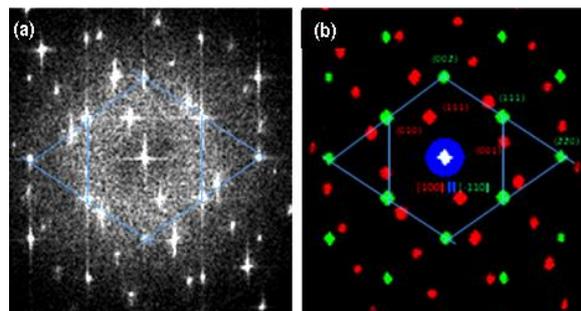


Рис. 5. FFT карта взаимной ориентации решеток кремния, диоксида гафния и нанокристаллического оксида алюминия в КНИ структуре со стеком из двух 10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2 и моделированное изображение решеток кремния и диоксида гафния в обратном пространстве. Голубые линии – геометрические места для точек в обратном пространстве, определяющие углы разворота и межплоскостные расстояния второй фазы для согласования с решеткой первой фазы

Fig. 5. FFT map of the relative orientation of the lattices of silicon, hafnium dioxide and nanocrystalline aluminum oxide in the SOI structure with a BOX stack of two 10 nm layers Al_2O_3 and HfO_2 and the simulated image of arrays of silicon dioxide and hafnium in reciprocal space. Blue lines are geometric places for points in the inverse space that define the turning angles and interplanar distances of the second phase for matching with the lattice of the first phase

Для ориентации оси HfO_2 [001] \parallel [1-10] оси кремния плоскости семейства (111) развернуты таким образом, что они ложатся на прямую линию, соединяющую в обратном пространстве точки плоскостей кремния (002) и (220) (Рис.5). На этой линии также лежит точка плоскости (111) Si вблизи (111) плоскостей HfO_2 , определяющая угол разворота решетки диоксида гафния для согласования двух решеток по этим плоскостям на гетерограницах. Диффузное гало на Рис.5а связано с рассеянием электронов на аморфном или нанокристаллическом оксиде алюминия, заметная рекристаллизация которого наблюдалась после отжига при 1100°C . Частичный вклад в диффузное гало дают также межслойные диэлектрики толщиной ~ 2 нм, состоящие, преимущественно, из оксида кремния согласно данным EDAX (energy dispersion analysis X-ray) спектроскопии. Таким образом, ориентация кристаллитов диоксида гафния в КНИ структура задается при отжиге решеткой кремния. Для КНС структур наблюдалось также упорядочивание решетки HfO_2 относительно решетки сапфира.

Результаты измерения транспортных свойств носителей заряда в high-k КНИ структурах после высокотемпературного отжига представлены на Рис.6,7. Измерения проводились методом псевдо-МОП транзистора, позволяющим определять подвижность электронов и дырок, а также плотность состояний и заряд в скрытом диэлектрике [10]. Измерялись сток затворные характеристики при использовании подложки в качестве затвора. Изолирующие high-k стеки служили подзатворным диэлектриком, а исток-стоковыми контактами – вольфрамовые иглы. На рис. 6 видна ветвь сток-затворной характеристики, связанной с транспортом электронов, тогда как транспорт дырок не наблюдается вплоть до -8 В.

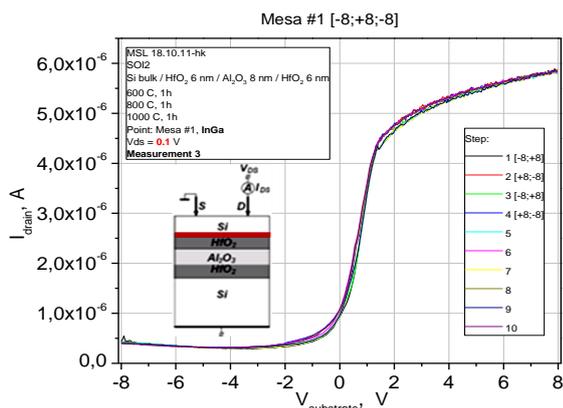


Рис. 6. Сток-затворные характеристики псевдо-МОП транзистора на КНИ структуре с high-k стеклом из трех слоев HfO_2 , Al_2O_3 и HfO_2 общей толщиной 20 нм после отжига 1000°C , 1 час. На вставке схема структуры с красной границей срачивания и измерений

Fig. 6. Drain-gate characteristics of a pseudo-MOSFET transistor on a SOI structure with a high-k stack of three layers of HfO_2 , Al_2O_3 and HfO_2 with a total thickness of 20 nm after the annealing at 1000°C 1h. On the insert is the schema of the structure with red bonding interface and measurements

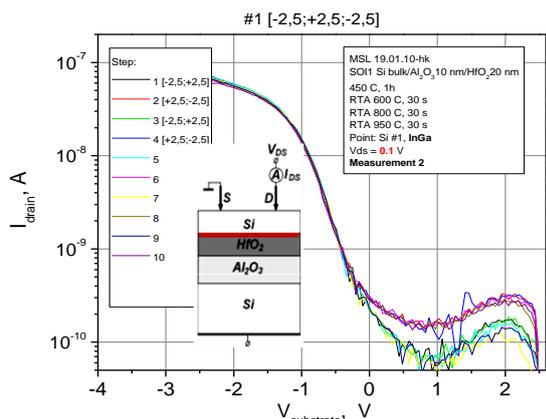


Рис. 7. Сток-затворные характеристики псевдо-МОП транзистора на КНИ структуре с high-k стеклом из двух слоев Al_2O_3 , HfO_2 общей толщиной 30 нм после RTA 1000°C 30 с. На вставке схема КНИ структуры и измерений

Fig. 7. Drain-gate characteristics of a pseudo-MOSFET transistor on a SOI structure with a high-k stack of two layers of Al_2O_3 and HfO_2 with a total thickness of 30 nm after the RTA at 950°C 30s. On the insert is the schema of the SOI structure and measurements

Такая асимметрия вольт-амперных характеристик (ВАХ), а также значительные утечки в минимуме проводимости канала псевдо-МОП транзистора обусловлены наличием положительного заряда в скрытом. Анализ ВАХ методом Υ -функции показал, что величина этого заряда достигает $+3 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$, а эффективная подвижность электронов μ_e не превышает $\mu_e \sim 10 \text{см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Улучшение подвижности до $\sim 50 \text{см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ и снижение зарядов до $1 \cdot 10^{10} \text{см}^{-2}$ обеспечивают быстрые термообработки RTA (рис. 7). Более того, изменение чередования слоев в стеке позволяет управлять величи-

ной и плотностью состояний на гетерограницах структур, что особенно важно для несогласованных решеток [6].

Заключение

Таким образом, в работе удалось предложить эффективный способ создания гетероструктур с несогласованными решетками благодаря использованию промежуточных стеков ALD high-k диэлектриков при прямом сращивании, водородном переносе и быстрых термообработках. Для КНИ и КНС структур с ультратонким слоем BOX важно применение геттерирующих стеков в подложке, а также учет барьерных свойств оксида алюминия, препятствующего диффузии водорода к стоку в подложке.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-42-540008 и № 19-29-03031.

Библиографические ссылки / References

1. Cremers V., Puurunen R.L., and Dendooven Jo. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. *Appl. Phys. Rev.* 2019; 6.021302_1-43.
2. Chesnokov Yu.M., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V., Vasiliev A.L. Microstructure and electrical properties of thin HfO_2 deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *J. Mater. Science* 2018; 53(10): 7214-7223.
3. Yamaguchi T., Zhang T., Omori K., Shimada Y., Kunimune Y., Ide T., et al. Highly Reliable Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Film with Al Nanoclusters Embedded by Novel Sub-Monolayer Doping Technique. *IEEE Conference: IEEE Intern. Electron Dev. Meeting (IEDM)* 2018.
4. Seo Young-Tak, Lee Myoung-Sun, Kim Chul-Heung et al. Si-Based FET-Type Synaptic Device with Short-Term and Long-Term Plasticity Using High-k Gate-Stack. *IEEE Transact. on Electron Dev.* 2019; 66(2): 917-923.
5. Malsagova K.A., Pleshakova T.O., Kozlov A.F., Shumov I.D., Miakonkikh A.V., Popov V.P., et al. Micro-Raman Spectroscopy for Monitoring of Deposition Quality of High-k Stack Protective Layer onto Nanowire FET Chips for Highly Sensitive miRNA Detection. *Biosensors* 2018; 8(3): 72-81.
6. Popov V.P., Antonov V.A., and Vdovin V.I. Positive Charge in SOS Heterostructures with Interlayer Silicon Oxide. *Semiconductors* 2018; 52(10): 1341-1348.
7. Zhanaev E.D., Dudchenko N.V., Antonov V.A., Popov A.I., Popov V.P. Method of manufacture of silicon-on-sapphire. Patent No. RU 2538352. *Bull. Invent.* 2015; (1). (Rus).
8. Landru D., Allibert F., Daval N., Kononchuk O. UTBOX SOI Substrate with Composite Insulating Layer. *ECS Journ. Solid State Scie. and Technol.* 2013; 2: Q83-Q87.
9. Popov V.P., Antonov V.A., Ilnitskii M.A., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K., Miakonkikh A.V., Rudenko K.V., Lukichev V.F. UTBOX SOI Structures with High-k Stacks of Hafnia and Alumina. *Proceedings of Fifth Joint International EuroSOI-ULIS Conference* 2019; 99-100.
10. Cristoloveanu S., Ionica I., Diab A., Liu F. The pseudo-MOSFET: principles and recent trends. *ECS Transactions* 2012;50(5): 249-258.
11. Popov V., Ilnitsky M., Antonov V., Vdovin V., Tyschenko I., Miakonkikh A., Rudenko K. Ferroelectric properties of SOS & SOI pseudo-MOSFETs with HfO_2 interlayers. *Solid Stat. Electron.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2019.03.036>