

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ АЗОТИРОВАННЫХ СТРУКТУР SiO₂/Si

В. Б. Оджаев¹, А. Н. Петлицкий², В. С. Просолович^{1*}, Н. С. Ковальчук², Я. А. Соловьев²,
Д. В. Жигулин², Д. В. Шестовский², Ю. Н. Янковский¹, Д. И. Бринкевич¹

УДК 535.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-498-504>

¹ Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь; e-mail: prosolovich@bsu.by

² ОАО “ИНТЕГРАЛ” — управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”, Минск, Беларусь

(Поступила 11 мая 2022)

Методами нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов изучено поведение азота в пленках диоксида кремния на подложках монокристаллического кремния. Азот вводился в диэлектрик, сформированный методом пирогенного окисления при температуре 850 °С в атмосфере влажного кислорода, имплантацией ионов N⁺ энергией 40 кэВ дозами $2.5 \cdot 10^{14}$ и $1.0 \cdot 10^{15}$ см⁻² с последующим быстрым термическим отжигом при температуре 1000 либо 1050 °С длительностью 15 с на воздухе. Азотирование части образцов осуществлялось при термическом отжиге в атмосфере азота с добавлением малого количества кислорода при температуре 1200 °С в течение 120 мин. Установлено, что при термообработке основная часть атомов азота диффундирует к границе раздела SiO₂/Si и накапливается в приграничной области оксида. В спектрах НПВО наблюдается полоса поглощения с максимумами при ~2320 и 2360 см⁻¹, обусловленная колебаниями двойных кумулятивных связей типа O=Si=N-. Формирование данных связей обусловлено взаимодействием азота с оборванными связями на границе раздела кремний-диэлектрик, вследствие чего нескомпенсированные или напряженные связи заменяются на более устойчивые.

Ключевые слова: подзатворный диэлектрик, ионная имплантация, термообработка, нарушенное полное внутреннее отражение.

We studied the behavior of nitrogen in silicon dioxide films on single-crystal silicon substrates by the attenuated total reflection (ATR) method and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. Nitrogen was introduced into a dielectric formed by pyrogenic oxidation at a temperature of 850 °C in an atmosphere of wet oxygen by implantation of N⁺ ions with an energy of 40 keV at doses of $2.5 \cdot 10^{14}$ and $1.0 \cdot 10^{15}$ cm⁻², followed by rapid thermal annealing at a temperature of 1000 or 1050 °C with a duration of 15 s in air. Nitridization of some of the samples was carried out during thermal annealing in a nitrogen atmosphere with the addition of a small amount of oxygen at a temperature of 1200 °C for 120 minutes. It is established that during heat treatments, the majority of nitrogen atoms diffuse to the SiO₂/Si interface and accumulate in the near-boundary region of the oxide. The ATR spectra show an absorption band with maxima at ~2320 and 2360 cm⁻¹, which is probably due to vibrations of double cumulative bonds of the O=Si=N- type. The formation of these bonds is due to the interaction of nitrogen with dangling bonds at the silicon-dielectric interface, as a result of which uncompensated or strained bonds are replaced by more stable ones. The resulting stronger chemical bonds prevent charge accumulation on the surface of the SiO₂/Si interface.

Keywords: gate dielectric, heat treatment, ion implantation, attenuated total reflection.

SPECTRA OF ATTENUATED TOTAL REFLECTION OF NITRIDED SiO₂/Si STRUCTURES

V. B. Odzhaev¹, A. N. Pyatlitski², V. S. Prosolovich^{1*}, N. S. Kovalchuk², Ya. A. Soloviev²,
D. V. Zhygulin², D. V. Shestovsky², Yu. N. Yankovski¹, D. I. Brinkevich¹ (¹ Belarusian State University,
Minsk, Belarus; e-mail: prosolovich@bsu.by; ² JSC “INTEGRAL” – “INTEGRAL” Holding Managing
Company, Minsk, Belarus)

Введение. На эксплуатационные параметры и надежность силовых МОП-транзисторов на основе кремния оказывает влияние качество слоев подзатворного SiO_2 и его границы раздела с Si [1, 2]. Ультратонкие оксинитридные пленки (SiO_xN_y) используются в качестве подзатворного диэлектрика для субмикронных МОП-приборов вследствие их высокой радиационной стойкости, малого сдвига порогового напряжения, высокой диэлектрической проницаемости и низкого коэффициента диффузии примесей [3]. В работах [4, 5] для тонких и ультратонких подзатворных оксидов кремния логических элементов МОП-транзисторов интегральных схем (ИС) предложены способы снижения концентрации зарядовых центров и увеличения электрической прочности диэлектрика методом нитрирования в атмосфере с добавлением NH_3 , NO, NO_2 либо плазмостимулированными процессами. Основным недостатком метода нитрирования в атмосфере с добавлением NH_3 является образование большого количества ловушек на границе раздела SiO_2/Si , обусловленных включением атомов водорода из атмосферы реактора. К недостаткам процессов нитрирования можно отнести также технологические сложности получения слоев на основе оксида кремния с заданной концентрацией азота. В отличие от вышеуказанных методов азотирование оксида затвора методом ионной имплантации представляет интерес ввиду возможности локального и прецизионного введения требуемого количества атомов. Также представляет интерес азотирование оксида затвора путем отжига в атмосфере N_2 при высоких температурах ввиду низкой стоимости N_2 высокой чистоты и его широкого применения в высокотехнологичных отраслях производства. В [2] предположено, что увеличение заряда пробоя подзатворного диэлектрика и снижение тока утечки затвора для МОП-транзисторов, сформированных с применением дополнительной имплантации ионами азота, может быть обусловлено его взаимодействием в процессе постимплантационного отжига с оборванными связями атомных слоев границы раздела SiO_2/Si . В результате этого образуются более прочные химические связи, препятствующие накоплению заряда на поверхности границы раздела SiO_2/Si .

В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные данные о взаимодействии и локализации атомов N, O, Si в слоях оксида кремния толщиной >15 нм, азотированных методом имплантации ионами, а также об исследовании свойств подзатворных оксидов кремния, азотированных высокотемпературным отжигом в атмосфере N_2 . Метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволяет проводить структурный, качественный и количественный анализ веществ, находящихся в конденсированном состоянии, в том числе структур SiO_2 на кремнии [6].

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии НПВО исследованы подзатворные оксиды кремния, азотированные методами ионной имплантации и высокотемпературного отжига в атмосфере N_2 .

Эксперимент. В качестве исходных образцов применялись пластины монокристаллического кремния ориентацией (100) *p*-типа проводимости с удельным электрическим сопротивлением 0.005 и 12 Ом·см с основной легирующей примесью бора. В табл. 1 представлены различные технологические операции обработки экспериментальных образцов. Для всех образцов проводилось предварительное термическое окисление — формировался SiO_2 толщиной 100 нм для ликвидации механически нарушенного поверхностного слоя Si-пластин. Затем предварительный оксид кремния полностью удалялся жидкостным травлением и проводилась химическая очистка поверхности пластин согласно методике, разработанной Radio Corporation of America (RCA) [7].

Для одной группы пластин (образцы 2—5, 9—12) методом пирогенного окисления в атмосфере влажного кислорода при температуре 850 °C выращивался защитный слой SiO_2 толщиной ~23 нм. Затем через защитный оксид кремния имплантировали ионы азота с энергией 40 кэВ и дозами $2.5 \cdot 10^{14}$ и $1.0 \cdot 10^{15}$ см⁻². После имплантации ионами азота пластины подвергались химической очистке методом RCA. Быстрая термообработка пластин осуществлялась при 1000 либо 1050 °C в течение 15 с на воздухе. После быстрой термообработки жидкостным травлением на части пластин (образцы 3, 5, 10 и 12) удаляли защитный SiO_2 и проводили химическую очистку поверхности методом RCA. Затем для этой группы пластин формировался подзатворный термический оксид толщиной ~44 нм методом пирогенного окисления при температуре 850 °C в атмосфере влажного кислорода. На образцах 2, 4, 9 и 11 защитный SiO_2 толщиной ~23 нм не удалялся, исследования НПВО и времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS) осуществлялись непосредственно на защитном оксиде.

На образце 7 проводилось наращивание термического подзатворного оксида кремния толщиной ~44 нм режимами, указанными выше. Он подвергался термическому отжигу в атмосфере азота с добавлением малого количества кислорода при температуре 1200 °C в течение 2 ч.