# CC BY

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-28-32

Оригинальная статья Original paper

УДК 621.382

# МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФИКСИРОВАННОГО ЗАРЯДА В СЛОЕ SiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОМ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ КРЕМНИЯ

# В. А. ПИЛИПЕНКО, А. А. ОМЕЛЬЧЕНКО

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 04.05.2023

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023 Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. Твердофазная рекристаллизация поверхностного слоя кремния после химико-механической полировки с использованием быстрой термической обработки импульсами секундной длительности – один из возможных путей улучшения поверхностных свойств кремния. Рассмотрено влияние быстрой термической обработки, приводящей к твердофазной рекристаллизации механически нарушенного слоя, на формирование фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub> при термическом окислении кремния. Приведены результаты исследования пластин кремния электронного, легированного фосфором (КЭФ 4,5), и кремния дырочного, легированного бором (КДБ 12), ориентации <100> диаметром 100 мм после химико-механической полировки. Методом вольт-фарадных характеристик определялись напряжение плоских зон и плотность заряда на границе раздела «кремний – диоксид кремния», методом сканирующей зондовой электрометрии – поверхностное распределение этих характеристик до и после быстрой термообработки. Установлено, что быстрая термообработка на кремниевых пластинах КЭФ 4,5 и КДБ 12 ориентации <100> за счет твердофазной рекристаллизации механически нарушенного опотенциала по площади пластин и остаточного фиксированного слоя я приводит к уменьшению поверхностного потенциала по площади пластин и остаточного фиксированного заряда в диоксиде кремния в полтора раза.

Ключевые слова: подзатворный диэлектрик, фиксированный заряд, быстрая термообработка, вольтфарадная характеристика, поверхностный потенциал, твердофазная рекристаллизация, междоузельный атом кремния.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Пилипенко, В. А. Механизм формирования фиксированного заряда в слое SiO<sub>2</sub>, полученном термическим окислением кремния / В. А. Пилипенко, А. А. Омельченко // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 4. С.28 – 32. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-28-32.

# MODEL OF THE FORMATION OF A FIXED CHARGE IN SiO<sub>2</sub>, PRODUCED BY THERMAL OXIDATION OF SILICON

# ULADZIMIR A. PILIPENKA, HANNA A. AMELCHANKA

JOINT STOCK COMPANY "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 04.05.2023

**Abstract.** Solid-state recrystallization of the surface silicon layer after chemical and mechanical polishing with application of fast thermal treatment by pulses of one second duration is one of the feasible methods of improving the silicon surface properties. The purpose of this work is to explore the impact of fast thermal treatment resulting in solid state recrystallization of mechanically disrupted layer on generation of fixed charge in SiO<sub>2</sub> at thermal oxidation of silicon. The results of studying P-doped electron silicon (KEF 4.5) and B-doped hole silicon (BDS 12) hole-type silicon of orientation <100> diameter 100 mm after chemical and mechanical polishing are provided.

By the method of voltage-capacitance characteristic the flat zones voltage and charge density on the boundary of "silicon – silicon dioxide" were determined and by the method of scanning probe electrometry the surface distribution of these characteristic prior and after fast thermal treatment was determined. It has been ascertained that fast thermal treatment on silicon wafers KEF 4.5 and BDS 12 of orientation <100> due to solid state recrystallization of mechanically disrupted layer shall bring about 1.5 times decrease in surface potential along wafers area and residual fixed charge in silicon dioxide.

**Keywords:** gate dielectric, fixed charge, rapid heat treatment, voltage-capacitance characteristic, surface potential, solid-state recrystallization, interstitial atom of silicon.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

**For citation.** Pilipenka U. A., Amelchanka H. A. (2023) Model of the Formation of a Fixed Charge in SiO<sub>2</sub>, Produced by Thermal Oxidation of Silicon. *Doklady BGUIR*. 21 (4), 28–32. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-28-32 (in Russian).

#### Введение

Важную роль в надежности создаваемой электронной элементной базы играют зарядовые свойства границы раздела Si–SiO<sub>2</sub>, которые в наибольшей степени касаются изделий, изготовленных с применением металл-окисел-полупроводник-структурных (МОП-структурных) и комплементарных МОП-структурных (КМОП) технологий. Это обусловлено тем, что зарядовые свойства определяют как время наработки на отказ подзатворного диэлектрика, так и зависимость характеристик приборов от условий их эксплуатации [1, 2].

Известно, что при термическом окислении кремния в SiO<sub>2</sub> формируется положительный фиксированный заряд, а также заряд быстрых поверхностных состояний. Величины данных зарядов изменяются при повышенных температурах и напряжениях, приводя к изменению характеристик электронной элементной базы, тем самым снижая ее надежность [3, 4]. В настоящее время имеется большое количество качественных моделей, объясняющих появление фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub>, например, наличие примесей металлов [4], заряженных атомов кремния или Si–O-комплексов [5] и ряд других.

Повышение качества современной технологии практически полностью устранило вышеуказанные причины возникновения фиксированного заряда, однако его формирование продолжает иметь место. Это указывает на несоответствие данных моделей причинам образования такого заряда. Наиболее адекватная аналитическая модель образования фиксированного заряда и его математическое описание предложены в [5].

В статье основная причина формирования фиксированного заряда связывается с возникновением неравновесной концентрации межузельных атомов кремния и их диффузией как вглубь окисла, так и к границе Si-SiO<sub>2</sub> с последующей рекомбинацией на ней. Однако, несмотря на хорошее соответствие данной модели экспериментальным результатам, она не смогла описать существование остаточного фиксированного заряда в оксиде после его отжига. В этой связи выяснение причины и механизма образования такого заряда – актуальный вопрос, который необходимо решить для определения пути его (заряда) устранения.

#### Проведение исследований

В качестве образцов для исследования использовались пластины кремния электронного, легированного фосфором (КЭФ 4,5), и кремния дырочного, легированного бором (КДБ 12), ориентации <100> диаметром 100 мм после химико-механической полировки. Часть пластин проходила быструю термообработку (БТО) в естественных атмосферных условиях путем облучения с рабочей стороны пластины некогерентным оптическим излучением в течение 7 с, обеспечивая нагрев пластин до температуры 1000 °С. Затем методом пирогенного окисления при 850 °С в течение 40 мин формировался подзатворный диэлектрик толщиной 42,5 нм и методом вольт-фарадных характеристик определялись напряжение плоских зон и плотность заряда на границе раздела «кремний – диоксид кремния». Для изучения их распределения по поверхности пластины и определения относительных изменений данных параметров после различных видов обработки использовали метод сканирующей зондовой электрометрии, основанный на определении контактной разности потенциалов (КРП) [6]. Предложенная в [5] модель формирования фиксированного заряда строилась на предположении, что на поверхности кремниевой пластины отсутствует механически нарушенный слой кремния, и за образование данного заряда в SiO<sub>2</sub> отвечают междоузельные атомы (MA) кремния. Величина заряда определяется количеством однократно ионизованных MA кремния вблизи межфазной границы, которые оказываются там за счет их генерации на данной границе и диффузии вглубь окисла. Согласно представленному механизму формирования фиксированного заряда, его образование обусловлено преобладанием скорости генерации MA кремния над их последующей рекомбинацией на межфазной границе. Уменьшение величины фиксированного заряда и плотности быстрых поверхностных состояний с ростом температуры процесса окисления связано с увеличением коэффициента диффузии MA кремния.

Однако, как было показано в [7], на поверхности кремниевой пластины после финишной полировки остается слой толщиной от 5 до 100 нм, представляющий собой механически деформированную кристаллическую решетку. Это означает, что энергия связи Si–Si в такой кристаллической решетке будет меньше, чем в решетке без ее деформации. Поскольку за формирование фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub> отвечают МА кремния и их концентрация на межфазной границе, следовательно, чем выше скорость их генерации, тем больше фиксированный заряд в SiO<sub>2</sub>. Учитывая, что наличие деформированного слоя на поверхности пластины приводит к увеличению скорости генерации MA за счет пониженной энергии связи Si–Si, это будет приводить к увеличению значения данного заряда. Это означает, что на пластинах, имеющих механически нарушенный слой, величина фиксированного заряда должна быть больше, чем на пластинах с недеформированной кристаллической решеткой на окисляемой поверхности.

С другой стороны, величина фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub> также зависит от микроискажений структуры двуокиси кремния, получаемой путем термического окисления кремния. Поскольку рост толщины окисла на 44 % [8] идет за счет подложки кремния, у которой на поверхности находится слой с деформированной кристаллической решеткой, для его полного участия в процессе окисления толщина выросшего оксида, согласно расчету, должна составлять от 0,01 до 0,22 мкм при толщине деформированного слоя от 5 до 100 нм соответственно. Это означает, что верхняя часть диэлектрика, сформированная за счет деформированной кристаллической решетки кремния, будет иметь нарушенную микроструктуру. Это обусловлено уменьшением в ней силы связей Si–O, оборванными связями Si, не заполненными кислородом, изменением углов связей Si–O. Следовательно, весь оксид можно рассматривать как двуслойную систему с различной микроструктурой по толщине. Поскольку такие микроискажения структуры SiO<sub>2</sub> тоже приводят к возникновению фиксированного заряда, его природа в этой части диэлектрика будет определяться как структурой диэлектрика, так и механизмом образования MA кремния. В этой связи наблюдаемый в [5] остаточный фиксированный заряд в SiO<sub>2</sub> после отжига может быть обусловлен микроискаженной структурой верхней части диэлектрика, которая сохраняется и после отжига.

Для подтверждения предполагаемого механизма образования фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub> при термическом окислении кремния были подготовлены образцы с оксидом толщиной 42,5 нм на кремниевых пластинах КЭФ 4,5 и КДБ 12 ориентации <100>. Перед окислением половина всех пластин подвергалась БТО при 1000 °C в течение 7 с путем их фотонного облучения с рабочей стороны пластины. Такая обработка обеспечивала значительное уменьшение толщины деформированного слоя на поверхности пластины (твердофазная рекристаллизация) [9], что позволило определить его роль в формировании фиксированного заряда. С этой целью измеряли плотность заряда, напряжение плоских зон и КРП. После данных измерений проводилась БТО всех пластин при 1000 °C в течение 7 с для отжига фиксированного заряда и осуществлялись повторные измерения всех вышеуказанных параметров (табл. 1).

Исследование вольт-фарадных характеристик пленок SiO<sub>2</sub> на пластинах, прошедших быструю термообработку, показывает значительное улучшение их параметров. Наблюдается уменьшение как напряжения плоских зон, так и плотности заряда на границе раздела «кремний – диоксид кремния».

# Таблица 1. Электрофизические параметры системы Si–SiO2 до и после быстрой термообработки (БТО),<br/>сформированной на кремнии с его предварительной быстрой термообработкой и без нееTable 1. Electrophysical parameters of Si–SiO2 system before and after rapid heat treatment (RHT)<br/>formed on silicon with its preliminary rapid heat treatment and without it

Параметр двуокиси кремния / Parameter of silicon dioxide		Тип пластины / Insert type			
		КЭФ 4,5 / 4.5 P-Doped Electron Silicon		КДБ 12 / 12 B-Doped Silicon	
		без БТО / no RHT	с БТО / with RHT	без БТО / no RHT	с БТО / with RHT
Толщина пленки, нм	до БТО	48,05	48,13	48,42	48,48
	после БТО	45,74	45,92	45,88	45,55
Напряжение плоских зон, В	до БТО	-0,331	-0,324	-1,837	-1,773
	после БТО	0,005	-0,017	-1,254	-1,187
Плотность заряда, см <sup>-2</sup>	до БТО	5,26 · 10 <sup>10</sup>	3,41 · 10 <sup>10</sup>	3,80 · 1011	3,52 · 10 <sup>11</sup>
	после БТО	1,43 · 1010	1,33 · 1010	1,16 · 1011	8,16 · 10 <sup>10</sup>

#### Анализ результатов исследований

Анализ пространственного распределения КРП по площади пластины показал, что его величина на пластинах, прошедших такую обработку, меньше, чем на пластинах, не проходивших ее. Так, для пластин КЭФ 4,5 КРП уменьшился с (–1,211) до (–1,134) В, а для КДБ 12 – с (–0,725) до (–0,359) В. Данные изменения поверхностного потенциала по площади пластины соответствуют уменьшению работы выхода электронов с поверхности и позволяют говорить об улучшении свойств границы раздела «кремний – диоксид кремния» после быстрой термообработки такой системы за счет значительного повышения однородности микроструктуры поверхностного слоя диоксида кремния.

Проведение БТО структур Si–SiO<sub>2</sub>, полученных на кремниевых пластинах с предварительной БТО рабочей поверхности и без такой обработки, показало, что во всех случаях имеет место отжиг фиксированного заряда. Так, в случае КЭФ 4,5 напряжения плоских зон уменьшились более чем на порядок, а плотность заряда снизилась в 3,7 раза. В случае КДБ 12 уменьшение данных величин составило 1,5 и 4,3 раза соответственно. При этом проведение БТО кремниевых пластин перед окислением позволяет уменьшить остаточный фиксированный заряд в 1,5 раза. Анализ распределения поверхностного потенциала показал, что проведение БТО пластин после окисления обеспечивает равномерное его распределение по площади пластины независимо от БТО исходных подложек. Подтверждением роли механически нарушенного слоя в формировании остаточного фиксированного заряда в SiO<sub>2</sub> является то, что на пластинах с предварительной обработкой заряд в пленке как после окисления, так и после БТО меньше, чем на пластинах без предварительной быстрой термообработки.

# Заключение

Быстрая термообработка, обеспечивающая нагрев пластины до 1000 °C за 7 с, в результате твердофазной рекристаллизации механически нарушенного слоя приводит к уменьшению поверхностного потенциала по площади пластин, а также уменьшает остаточный фиксированный заряд в полтора раза. Уменьшение поверхностного потенциала по площади пластин соответствует сокращению работы выхода электронов с поверхности и позволяет говорить об улучшении свойств границы раздела «кремний – диоксид кремния» при быстрой термообработке исходных кремниевых пластин за счет значительного повышения однородности микроструктуры поверхностного слоя диоксида кремния.

# Список литературы

- 1. Солодуха, В. А. Основы силовой электроники / В. А. Солодуха [и др.]. М.: Техносфера, 2019. 424 с.
- 2. Харченко, В. А. Проблемы надежности электронных компонент / В. А. Харченко // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 52–57.
- Deal, B. E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon / B. E. Deal // IEEE Trans. Electron Devices. 1980. Vol. ED-27. P. 606–610.
- 4. Красников, Г. Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. В 2 ч. / Г. Я. Красников. М.: Техносфера, 2002. Ч. 1. 416 с.

- 5. Александров, О. В. Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния / О. В. Александров, А. И. Дусь // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 4. С. 474–480.
- 6. Контроль дефектов структуры кремний–диэлектрик на основе анализа пространственного распределения потенциала по поверхности полупроводниковых пластин / Р. И. Воробей [и др.] // Приборы и методы измерений. 2013. Т. 7, № 2. С. 67–72.
- Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. В 3 т. / О. Ю. Наливайко [и др.]; под. ред. А. С. Турцевича. Минск: Интегралполиграф, 2013. Т. 1. 704 с.
- 8. Инновационные технологии и оборудование микроэлектронного производства / А. П. Достанко [и др.]; под ред. А. П. Достанко. Минск: Белар. навука, 2020. 283 с.
- 9. Твердофазная рекристаллизация механически нарушенного слоя кремния при быстрой термообработке / В. А. Пилипенко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. 2018. Т. 62, № 3. С. 347–352.

# References

- 1. Solodukha B. A., Pilipenko V. A., Belous A. I., Efimenko S. A. (2019) *Fundamentals of Power Electronics*. Moscow, Technosphera Publ. 424 (in Russian).
- 2. Kharchenko V. A. (2015) Problems of Reliability of Electronic Components. *News of Universities. Materials of Electronic Devices.* 18 (1), 52–57 (in Russian).
- 3. Deal B. E. (1980) Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. *IEEE Trans. Electron Devices.* ED-27, 606–610.
- 4. Krasnikov G. Y. (2002) *Architectural and Technological Peculiarities of Submicron MOS Transistors. Part 1.* Moscow, Technosphera Publ. 416 (in Russian).
- 5. Alexandrov O. V., Duss A. I. (2011) Model of Generation of Fixed Charge in Thermal Silicon Dioxide. *Physics and Technology of Semiconductors*. 45 (4), 474–480 (in Russian).
- Vorobei R. I., Zharin A. L., Gussev O. K., Petlitsky A. N., Pilipenko V. A., Turtsevich A. S., Tiavlovski A. K., Tiavlovski K. L. (2013) Defects Inspection of Silicon-Insulator Structure Based on the Analysis of Spatial Potential Distribution on the Surface of Semiconductor. *Devices and Measurement Methods*. 7 (2), 67–72 (in Russian).
- 7. Nalivaiko O. Y., Solodukha V. A., Pilipenko V. A. [et al.] (2013) *Essential Technological Processes* of Semiconductor Devices Fabrication and Integral Microcircuits on Silicon. Vol. 1. Minsk, Integralpoligraph Publ. 704 (in Russian).
- 8. Dostanko A. P. [et al.] (2020) Innovative Technologies and Equipment for Microelectronic Production. *Academician of National Academy of Sciences of the Republic of Belarus*. Minsk, Belaruskaya Navuka Publ. 283 (in Russian).
- 9. Pilipenko V. A., Solodukha V. A., Gorushko V. A., Omelchenko A. A. (2018) Solid-State Recrystallization of Mechanically Disrupted Layer of Silicon at Fast Thermal Treatment. *Scholarly Papers of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus*. 62 (3), 347–352 (in Russian).

# Вклад авторов / Authors' contribution

Авторы внесли равный вклад в написание статьи / The authors contributed equally to the writing of the article.

#### Сведения об авторах

**Пилипенко В. А.,** чл.-кор. Национальной академии наук Беларуси, д. т. н., профессор, заместитель директора по научному развитию государственного центра «Белмикроанализ», ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»

**Омельченко А. А.,** вед. инж. государственного центра «Белмикроанализ», ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»

#### Адрес для корреспонденции

220108, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Казинца, 121а ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» Тел.: +375 29 999-30-21 Е-mail: anna.omelchenko.13177@mail.ru Омельченко Анна Александровна

#### Information about the authors

**Pilipenka U. A.,** Corr. Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. of Sci. (Tech.), Professor, Deputy Director for Scientific Development at the State Center "Belmicroanalysis", JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company

Amelchanka H. A., Senior Engineer at the State Center "Belmicroanalysis, JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company

#### Address for correspondence

220108, Republic of Belarus, Minsk, Kazintsa St., 121a JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company Tel.: +375 29 999-30-21 E-mail: anna.omelchenko.13177@mail.ru Amelchanka Hanna Alyaksandrayna