

УДК 66.08:539.2

## ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ В СТРУКТУРЕ Si-SiO<sub>2</sub>

**Кармоков А.М., Люев В.К.***ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»,  
Нальчик, e-mail: karmokov@kbsu.ru*

Исследовано влияние процесса старения на перераспределение легирующей примеси фосфора и сурьмы в кремнии, а также на состав межфазного слоя и оксидной пленки в структуре Si-SiO<sub>2</sub>. Использовались монокристаллы кремния, легированные при выращивании фосфором КЭФ-0,3 и сурьмой КЭС-0,01, широко используемые при создании дискретных приборов и интегральных схем и хранившиеся в контейнере более двадцати лет при комнатной температуре. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования состава поверхностного слоя и распределение легирующих элементов по глубине оксидной пленки. Показано, что легирующий элемент в результате сегрегации накапливается в окисном слое в большом количестве. Методом эффекта поля измерен поверхностный потенциал. С использованием измеренных значений поверхностного потенциала рассчитаны приповерхностный объемный заряд, поверхностная проводимость и поверхностная напряженность поля.

**Ключевые слова:** полупроводниковые структуры, граница раздела, монокристалл, старение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, концентрация примеси, сегрегация, адсорбция, поверхностный слой, потенциал, кремний, сурьма, фосфор, оксид кремния

## AGING EFFECT ON THE REDISTRIBUTION OF DOPED IMPURITY IN Si-SiO<sub>2</sub> STRUCTURE

**Karmokov A.M., Lyuev V.K.***Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: karmokov@kbsu.ru*

The effect of aging on the redistribution of the dopant of antimony and phosphorus in the silicon and the composition of the interfacial layer and the oxide film in the Si-SiO<sub>2</sub> structure. In this paper for the research we used monocrystals of silicon during the growth doped with phosphorus and antimony, which are widely used in the creation of discrete devices and integrated circuits, and which were laid in a container for more than twenty years. To determine the effect of aging on the elemental composition of the surface layer we conducted a research with the method of X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the alloying element in the oxide layer is accumulated in a large amount. The surface potential was measured by the method of field effect. The subsurface volume charge, the surface conductivity and surface tension of the field were calculated with the use of the measured values of the surface potential.

**Keywords:** semiconductor structures, the interface, the single crystal, aging, X-ray photoelectron spectroscopy, the impurity concentration, segregation, adsorption, the surface layer, potential, silicon, antimony, phosphorus, silicon oxide

Известно, что электронные свойства поверхности полупроводника во многом определяются состоянием окисного слоя на поверхности, которое существенно зависит от состава окружающей среды [1]. Для полупроводниковых структур важное значение имеет состояние границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>, которая и определяет электрофизические свойства различных полупроводниковых приборов [2, 3].

Одним из способов управления поверхностными электронными процессами является метод адсорбции. В результате адсорбции происходит изменение поверхностного заряда, локализованного в окисной пленке, который при обычных условиях имеется на реальной поверхности полупроводника. Это изменение поверхностного заряда при адсорбции атомов и молекул газов или других веществ возникает как результат захвата электрона или дырки при образовании хемосорбционной связи. Адсорбционно-десорбционные процессы дают большие воз-

можности для исследования поверхностных электронных процессов [4], так как позволяют воспроизводимо изменять свойства поверхности. Контролируемое изменение начального состояния поверхности удобно производить различными режимами отжига исследуемого образца. Температурная обработка монокристаллов приводит к уплотнению поверхностного окисла за счет десорбции молекул воды и кислорода (дегидратации), а также к ускоренной сегрегации легирующего элемента. Увеличение концентрации легирующего элемента в поверхностном слое, в свою очередь, должно приводить к увеличению поверхностных электронных состояний, а значит, и поверхностного потенциала. Механизмы накопления легирующей примеси для атомарно чистой и реальной поверхности различны. Для современной микро- и нанотехнологии знание поверхностных свойств полупроводниковых материалов, в частности свойств границы раздела

полупроводник – диэлектрик, приобретают еще большую актуальность. Поэтому интенсивность исследований в этом направлении возрастает. Измерения параметров поверхности полупроводникового материала сводятся в основном к определению поверхностного потенциала или приповерхностного изгиба энергетических зон, величины проводимости и типа поверхностной электропроводности, концентрации и энергетического положения поверхностных состояний.

### Методы анализа

Исследования методом РФЭС проводились на современном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha производства фирмы Thermo Fisher Scientific [7]. Данный прибор представляет собой компактную, интегрированную систему, работу которой полностью контролирует компьютер с программой Avantage. В качестве источника рентгеновского излучения используется  $K\alpha_{1,2}$ -линия Al ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Прибор позволяет определить элементный состав исследуемой поверхности, химическое и электронное состояние элементов, распределение элементов по поверхности (картирование) и вглубь (профиль распределения). Вакуум в камере анализатора во время проведения эксперимента был не хуже  $2,5 \cdot 10^{-8}$  мбар. Монохроматор рентгеновского излучения с алюминиевым анодом, три независимые видеокамеры слежения за положением образца и держатель образца сконструированы как единая система, которая обслуживается через компьютер программой Avantage.

Образцы легированного кремния размером  $5 \times 8 \times 0,4$  мм вырезались из стандартных пластин (60 мм), которые хранились в течение 20 лет в специальном контейнере при комнатной температуре. Эти образцы загружались сначала в предварительную камеру, которая откачивалась до давления  $\sim 10^{-7}$  мбар. Затем с помощью шлюзового устройства переводились в камеру анализатора. После установления рабочего давления в  $2,5 \cdot 10^{-8}$  мбар проводились измерения. Работы со всеми образцами проводились при комнатной температуре. Для нейтрализации заряда использовалась электронная пушка. Спектры снимались без предварительной очистки поверхности образца. Сначала был зарегистрирован обзорный спектр выбранной точки на образце (рис. 1) и получены интегральные значения концентраций компонентов, составляющих поверхностный слой пленки. Сечение пучка было выбрано 400 мкм для улучшения отношения сигнал-шум на детекторах электронов. Обзорный спектр был снят методом развертки по энергиям в режиме фиксированной энергии пропускания полусферического анализатора (Pass Energy  $\sim 200$  эВ). Сканирование производилось в диапазоне 0–1400 эВ с помощью рентгеновского монохроматора с шагом 1 эВ. В ходе исследований были сняты спектры высокого разрешения основных составляющих компонентов, полученных в обзорном спектре: O, C, Si и P. Сканирование производилось с шагом 0,1 эВ и производилось усреднение кривой при многократном повторении (5 сканирований). Энергия пропускания при снятии спектров отдельных элементов выбиралась 50 эВ.

Определение поверхностного потенциала методом эффекта поля и расчет поверхностных характеристик проводили по описанной в [6] методике.

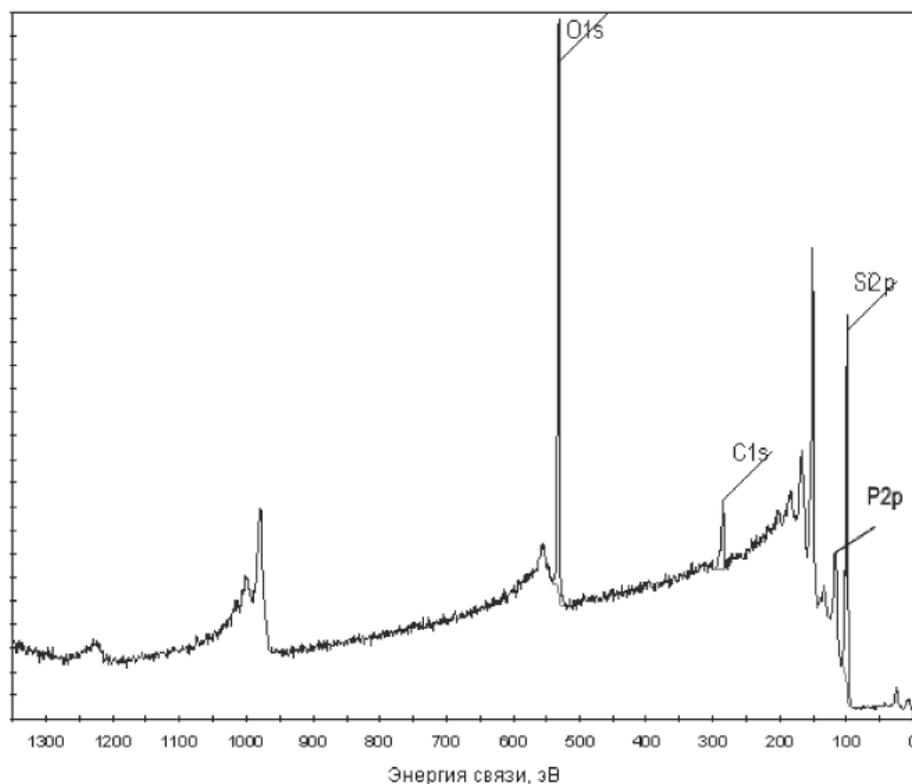


Рис. 1. РФЭС-спектр поверхности образца КЭФ-0.3 (111)

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, представлены на рис. 2 и 3. Они свидетельствуют о том, что на поверхности анализиру-

емых монокристаллов в большом количестве содержится легирующий элемент (45 ат.% фосфора в КЭФ-0.3 и 25 ат.% сурьмы в КЭС-0.01). В более ранних исследованиях [5] методом оже-электронной спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии на

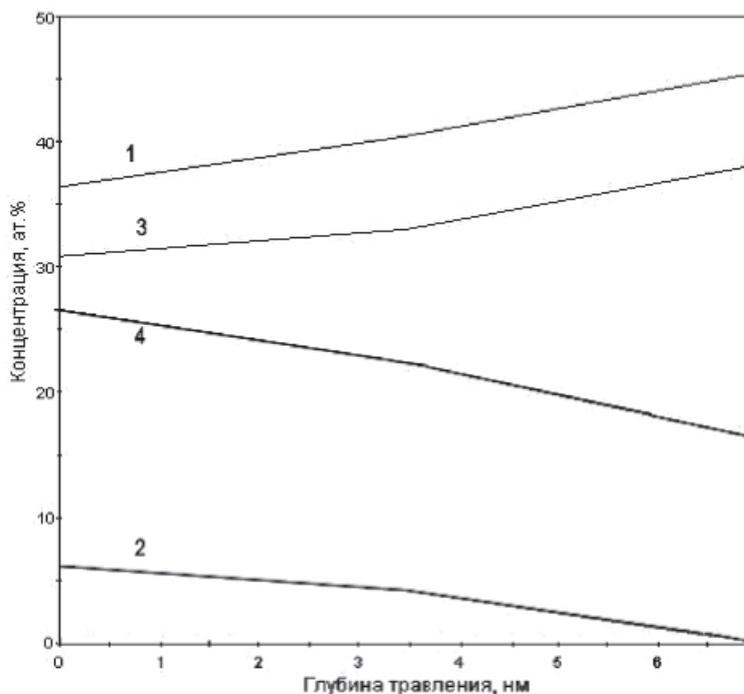


Рис. 2. Распределение элементов в поверхностном слое образца КЭФ-0.3(111):  
1 – P 2p; 2 – SiO<sub>2</sub>; 3 – SiO; 4 – O 1s

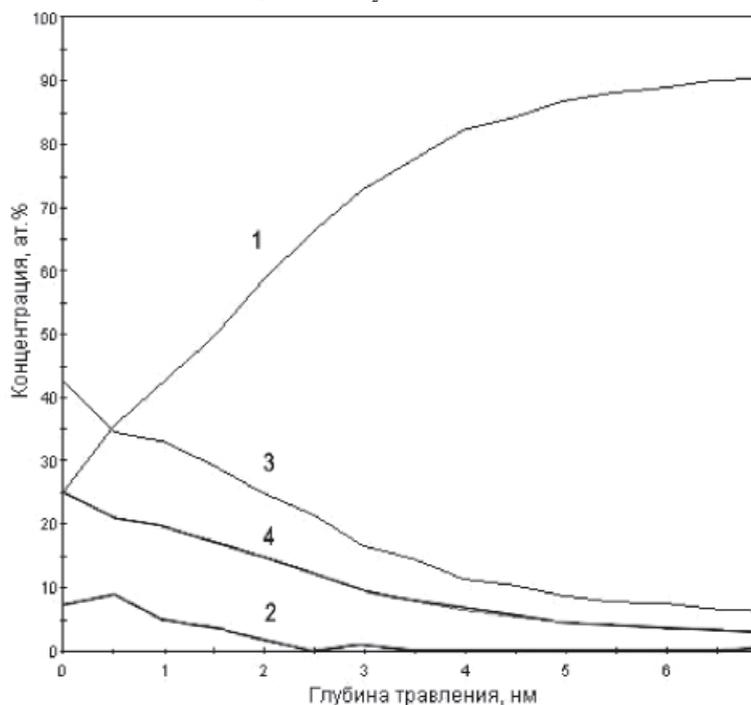


Рис. 3. Распределение элементов в поверхностном слое образца КЭС-0.01(111):  
1 – Si 2p; 2 – SiO<sub>2</sub>; 3 – O 1s; 4 – Sb 3d

поверхности образцов этой же партии пластин их не было обнаружено. Послойный анализ оксидного слоя и границы раздела показал, что в нем не присутствует легирующий элемент, а если он и имеется, то лежит за пределами чувствительности метода. По достижении состояния атомарно чистой поверхности, о которой мы судили по оже-спектрам, были проведены исследования по влиянию низкотемпературной обработки исследуемых образцов на состав поверхностного слоя. Данные по температурной и временной зависимости поверхностной сегрегации позволили сделать предположение, что имеет место адсорбция однозарядных донорных частиц примеси. Наличие сегрегированного заряда в поверхностном слое полупроводника приводит к возникновению потенциала, препятствующего дальнейшему накоплению примеси, количество которого на поверхности не превышает 2–3 ат. %.

В данной работе анализировался слой SiO<sub>2</sub> толщиной порядка семи нанометров. Распределение сегрегировавшего в этот слой легирующего кремний элемента различается в зависимости от элемента. Если содержание фосфора на поверхности составляет 36 ат. %, то по мере продвижения

вглубь образца его количество линейно возрастает и ближе к границе раздела с кремнием достигает 45 ат. %. Поведение сурьмы в окисном слое противоположное. Его количество монотонно падает от значения 25 ат. % на поверхности до 3 ат. % на глубине 7 нм. Такое большое содержание примеси в окисном слое и на границе раздела, вероятно, связано с распадом регулярного твердого раствора и гетерирующим действием окисного слоя.

Адсорбция из объема кристалла оказывает существенное влияние на концентрацию в поверхностном слое кремния и диэлектрической пленке примесных электронных состояний. Благодаря этому меняются заряд и потенциал поверхности, параметры рекомбинационных процессов и другие электрофизические свойства структуры Si–SiO<sub>2</sub>.

На рис. 4 представлена температурная зависимость поверхностного потенциала. Полученная зависимость свидетельствует о том, что при повышении температуры поверхностный потенциал уменьшается по экспоненциальному закону. Причем нагрев образца до 433 К приводит к уменьшению поверхностного потенциала примерно в 10 раз.

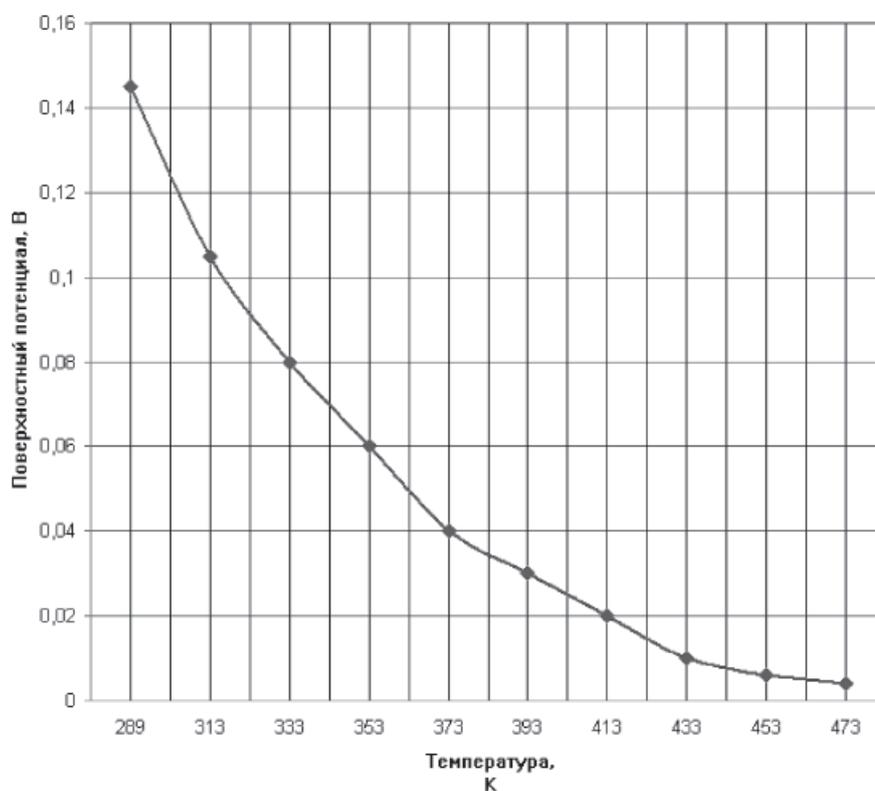


Рис. 4. Зависимость поверхностного потенциала ( $\phi$ ) от температуры ( $T$ ) для образца КЭФ-0,3

## Расчетные значения поверхностных характеристик для образца КЭФ-0,3

Температура $T$ , К	Поверхностная проводимость $\Delta G \cdot 10^{-2}$ , Ом $^{-1}$	Поверхностная напряжённость поля $E_s$ , В/см	Приповерхностный объёмный заряд $Q_{ss} \cdot 10^{-9}$ , Кл/см $^2$
293	0,0003424	59840	61,99
313	0,001134	23520	24,37
333	0,004227	12880	13,35
353	0,01473	7715,94	7,993
373	0,04488	4277,95	4,432
393	0,1415	2911,29	3,016
413	0,3992	1781,58	1,846
433	1,023	825,51	0,8552
453	2,606	474,84	0,4919
473	6,28	544,06	0,5636

Дальнейшее нагревание до 473 К не вызывает существенного уменьшения поверхностного потенциала. Значения, полученные при охлаждении, почти не меняются до 353 К. Величина потенциала, при достижении комнатной температуры, уменьшается в 3 раза. Это связано с тем, что отжиг приводит к уплотнению поверхностного окисла в связи с десорбцией молекул воды и кислорода и уменьшается концентрация быстрых ПЭС.

### Выводы

Анализ профилей распределения легирующих элементов в монокристаллах кремния, проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что длительное хранение пластин при комнатной температуре приводит к накоплению примеси в окисном слое и на границе раздела Si-SiO $_2$ . Это связано с распадом регулярных твердых растворов Si-Sb и Si-P и гетерирующим действием поверхностного слоя. Адсорбция фосфора протекает значительно интенсивнее сурьмы. Кроме того, распределение фосфора в оксидном слое отличается от распределения сурьмы. Его содержание линейно возрастает по мере приближения к границе раздела, тогда как количество сурьмы монотонно падает от 25 до 3 ат. % в слое толщиной 3–4 нм. Такое перераспределение легирующей примеси должно приводить к изменению поверхностных характеристик кремния. Исследования влияния прогрева на поверхностный потенциал показали, что с ростом температуры отжига поверхностный потенциал экспоненциально падает. При этом нагрев образца до 413 К

приводит к уменьшению поверхностного потенциала примерно в 10 раз. При понижении температуры от 473 К до комнатной значения поверхностного потенциала лежат гораздо ниже, что связано с уменьшением локализованных электронных состояний в результате десорбции. По результатам проведенных измерений были проведены расчёты приповерхностного объёмного заряда, поверхностной напряжённости поля и поверхностной проводимости. Результаты исследования могут быть использованы для корректировки технологических процессов формирования полупроводниковых структур в нанoeлектронике.

### Список литературы

1. Бедный Б.И., Калинин А.Н., Карпович И.А. Влияние адсорбции атомов металлов в вакууме на свойства реальной поверхности германия // Извест. вузов. Физика. – 1976. – № 4. – С. 123–124.
2. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Влияние процесса силицидообразования и перераспределение примеси В в системах Ni-Si и Ti-Si // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1995. – № 2. – С. 41–44.
3. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Исследование сегрегации легирующих примесей на межфазной границе кремний-металл // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. – № 2. – С. 81–86.
4. Кисилёв В.Ф., Козлов С.М. Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на поверхностные электронные состояния германия и кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 2. – С. 13–23.
5. Луюев В.К., Шебзухов А.А., Кармоков А.М. Поверхностная сегрегация легирующей примеси элемента донорного типа в монокристаллах кремния и германия // Журнал физической химии. – 1998. – т. 71. – № 6. – С. 1111–1115.
6. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987. – 206 с.
7. X-ray Photoelectron Spectroscopy. – <http://www.nanolabtechnologies.com/k-alpha-thermo>.