

На правах рукописи

ГУСЬКОВА ОЛЬГА ПАВЛОВНА

**МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ КРЕМНИЯ,
ГЕРМАНИЯ И ФТОРА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ SiO_2/Si ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород
2013

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете им. Р. Е. Алексеева (НГТУ)

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор, зав.кафедрой физики и
технологии материалов и компонентов
электронной техники НГТУ
Воротынцев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: **Демидов Евгений Сергеевич**
доктор физико–математических наук,
профессор, зав.каф. электроники твердого
тела ФГБОУ ВПО ННГУ им.
Н.И.Лобачевского

Трушин Сергей Александрович
Кандидат физико–математических наук,
Начальник отдела ФГУП ФНПЦ НИИИС им.
Ю.Е.Седакова

Ведущая организация:
ОАО «ФНПЦ «ННИПИ «Кварц» имени
А.П. Горшкова»

Защита состоится «25» декабря 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского по адресу: 603950, г. Н.Новгород, пр. Гагарина,23,корп.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

М.О.Марычев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию индуцированных процессов, протекающих в структурах «металл-окисел-полупроводник» (МОП), диэлектрические слои которых модифицированы ионной имплантацией примесей.

Работа направлена на решение одной из актуальных задач современной микроэлектроники: обеспечение стойкости элементной базы специального назначения к воздействию ионизирующих излучений (ИИ) путем модификации свойств исходного материала.

Актуальность проблемы

Стойкая к воздействию ИИ электронная компонентная база (ЭКБ) применяется для комплектования изделий, предназначенных для работы в условиях космоса. Для производства такой ЭКБ используются в основном гетероструктуры «кремний на диэлектрике» (КНД), к которым относятся структуры «кремний-на-изоляторе» (КНИ) и структуры «кремний-на-сапфире» (КНС). Являясь одним из конструктивных элементов интегральных микросхем (ИМС), структуры КНД в значительной степени определяют стойкость микросхем к поражающим факторам при воздействии ИИ.

В связи с этим, работы, направленные на создание гетероструктур, обладающих малой чувствительностью к воздействию ИИ, приобретают особую значимость. В [1] показано, что для ИС, изготовленных на структурах КНИ, наибольшую опасность представляют эффекты, связанные с интегральной поглощенной дозой. Одним из таких эффектов является накопление положительного электрического заряда в диэлектрических слоях структур КНИ. Для снижения радиационной чувствительности диэлектриков применяются различные методы обработки исходных структур КНИ, результатом которых является снижение влияния свободных дырок, генерируемых при облучении, и уменьшение заряда в диэлектрике, связанного с захватом дырок ловушками.

Одним из наиболее распространенных методов, связанных с внесением дополнительных электронных состояний в зонную структуру диэлектрика и компенсацией имеющихся дырочных центров захвата, является имплантация различных примесей (азот, германий, кремний, фтор, мышьяк и др.). Имеются российские и зарубежные работы, в том числе патенты [2 – 5], в которых отмечается эффект снижения воздействия ИИ на приборы, выполненные на структурах КНИ с модифицированным имплантацией диэлектриком по сравнению со структурами, не подвергнутыми модификации. Отмечается, что интегральный эффект снижения величины накопленного заряда при воздействии ИИ определяется не только дозой, энергией и сортом имплантированных ионов, но и параметрами постимплантационного отжига, а также способом получения структур КНИ.

Однако, для того, чтобы прогнозировать радиационную стойкость полупроводниковых приборов, необходимо знать конфигурацию и электронное

строение дефектов, вносимых ионной имплантацией, с последующим высокотемпературным отжигом. До настоящего времени остается недостаточно ясным вопрос о механизмах возникновения центров захвата электронов в «захороненном» диэлектрике структур КНИ, модифицированном методом ионной имплантации. Систематизация результатов, полученных различными методами, направлена на идентификацию механизмов встраивания примесных атомов, определения конфигураций создаваемых ими дефектов и их электронных свойств. Это в конечном итоге создает возможности для инженерии дефектов и создания структуры КНИ с пониженной чувствительностью к воздействию ИИ.

Таким образом, проблема, решаемая в рамках диссертации, является актуальной.

Состояние исследований по проблеме

К началу выполнения работы были проведены экспериментальные исследования, подтверждающие положительное влияние имплантации примесных атомов в диэлектрические слои структур КНИ на стойкость полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе, по отношению к ИИ [6]. Авторами [6, 7] для структур КНИ с азотированным и фторированным диэлектриком показано, что результат модификации методом имплантации во многом определяется параметрами имплантации (дозой, энергией), сортом ионов, методом получения структур.

До настоящего времени подробно не исследовались структура и электронная конфигурация дефектов, вносимых имплантацией ионов Si , Ge , F в матрицу SiO_2 . Необходимо установление связи между параметрами имплантации, видом генерируемых дефектов и их электрическими свойствами. Для часто используемых в производстве ИС модификаций диоксида кремния отсутствовали сведения о роли режимов ионно-лучевой модификации в снижении чувствительности диэлектрических слоев к воздействию ИИ. Отсюда следует необходимость теоретического и экспериментального исследования закономерностей, приводящих к снижению процессов деградации электрофизических параметров диэлектрических слоев, модифицированных примесью, при воздействии ИИ. Знание таких закономерностей позволит дать интерпретацию экспериментальным результатам, а также предсказать свойства генерируемых имплантацией дефектов.

Предлагаемый для анализа процессов дефектообразования в окисле теоретический подход должен позволять: 1) проводить расчет оптимизированной геометрии, электронного строения, содержащего дефект окисла; 2) определять наиболее энергетически выгодные конфигурации дефектов; 3) объяснять экспериментально полученные данные по влиянию имплантации ионов Si , Ge , F в матрицу SiO_2 на чувствительность диэлектрика к воздействию ИИ.

Экспериментальные исследования процессов радиационно-индуцированного накопления заряда в диэлектрических пленках требуют комплексного подхода к анализу параметров материалов, многослойных

структур на их основе и готовых приборов. Важно провести не только интегральную оценку влияния ИИ на параметры приборов, но и определить перестроение дефектной структуры материала в результате такого воздействия.

Цель работы – теоретическое и экспериментальное установление механизмов формирования атомной и электронной структуры дефектов в слоях диоксида кремния, подвергнутых имплантации примесных атомов Si , Ge , F , для обеспечения пониженной скорости накопления положительного заряда в диэлектрических слоях полупроводниковых приборов при воздействии ИИ.

Поставленная цель достигается путем решения следующих теоретических и экспериментальных задач:

1. Изучение процессов накопления заряда и изменения плотности поверхностных состояний в диэлектрических слоях структур МОП и КНИ/МОП с неимплантированным и модифицированным имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ диэлектриком к воздействию ИИ;

2. Определение энергетически выгодной геометрической конфигурации дефектов, индуцированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ , электронных свойств дефектов, для установления механизмов, ответственных за поддержание электронейтральности окисла при воздействии ИИ;

3. Выработка рекомендаций по использованию метода ионной имплантации с целью снижения чувствительности диэлектрика к воздействию ИИ.

Научная новизна работы

Впервые проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование слоев диоксида кремния, модифицированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ , используемых для снижения эффекта накопления заряда при воздействии ИИ.

Определено влияние ИИ на систему дефектов, распределение имплантированных ионов по глубине в результате высокотемпературного отжига, а также электронное строение и атомная конфигурация вносимых имплантацией дефектов:

– установлено, что при имплантации пленок диоксида кремния ионами фтора, кремния, германия вносятся дефекты, которые по-разному модифицируют спектры фотолюминисценции (ФЛ) в зависимости от химических свойств внедряемой примеси.

– установлены профили распределения имплантированных атомов фтора, кремния, германия в структурах КНИ для различных режимов имплантации. Сделано заключение о преимущественной локализации дефектов, связанных с внедряемыми атомами Si , Ge вблизи границы Si/SiO_2 . Атомы F проникают на всю глубину захороненного окисла и в приборный слой структур КНИ.

– определены закономерности образования поверхностных состояний и их энергетическое распределение в запрещенной зоне кремния, кинетика образования индуцированного воздействием ИИ заряда в тестовых структурах МОП и КНИ/МОП с диэлектриком, модифицированным имплантацией атомов фтора, кремния, германия, при воздействии ИИ.

Показано, что при определенных дозах и энергиях имплантации происходит значительное снижение величины радиационно-индуцированного заряда в диэлектрических слоях.

Путем квантово-химических расчетов найдены наиболее выгодные конфигурации имплантационных дефектов и установлена связь между экспериментально полученными данными о снижении чувствительности модифицированных диэлектрических слоев к воздействию ИИ с локализацией и электрическими свойствами дефектов, генерированных имплантацией.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов

Проведенные исследования способствуют разработке технологии стойких к воздействию ИИ СБИС, в частности результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы при изготовлении структур КНИ, а также других электронных и оптоэлектронных приборов на основе диоксида кремния, содержащих имплантированные примеси. Проведенные исследования повышают наши в области физики и химии взаимодействия примесных атомов с широко используемым в производстве ИС диэлектриком – диоксидом кремния.

На защиту выносятся:

1. Результаты анализа спектров фотолюминисценции структур SiO_2/Si с диэлектриком, модифицированным ионной имплантацией фтора, до и после воздействия ионизирующего излучения;

2. Результаты квантово–химического моделирования встраивания атомов фтора в матрицу SiO_2 ;

3. Экспериментальные результаты по формированию нейтральных кислородных моновакансий, нейтральных кислородных дивакансий в структурах SiO_2/Si при ионной имплантации Si^+, Ge^+ и последующем воздействии ионизирующего излучения;

4. Механизм поддержания электронейтральности диоксида кремния при воздействии ионизирующего излучения, связанный с образованием нанокластеров.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях: Международные конференции «Кремний-2008» (г. Черноголовка), «Кремний-2010» (г. Нижний Новгород), «Кремний-2011» (г. Москва), «Кремний-2012» (г. Санкт Петербург), XXVII и XXX Научные чтения, посвященные памяти академика Н.В. Белова (ННГУ, г. Нижний Новгород, 2008, 2011), XIV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 2011), XIV и XV Нижегородские сессии молодых ученых (г. Нижний Новгород, 2009, 2010).

Следующие доклады были отмечены дипломами: XIV Нижегородская сессия молодых ученых – «Релаксация структурно-чувствительных параметров приборных слоев структур «кремний на изоляторе», диплом 3 степени, XV Нижегородская сессия молодых ученых – «Исследование влияния режимов

ионной имплантации на чувствительность встроенного и подзатворного диэлектриков СБИС КНИ к воздействию рентгеновского излучения», **диплом**, XIV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» – «Влияние примесных атомов на скорость протекания деградационных процессов в диэлектрических слоях МОП структур при воздействии ионизирующего излучения», **диплом**.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 3 статьях в реферируемых журналах и 11 тезисах докладов [А1-А14].

Личный вклад автора в получение результатов

Задачи и цели экспериментальных и теоретических исследований индуцированных ИИ процессов, протекающих в структурах «металл-окисел-полупроводник» (МОП), диэлектрические слои которых были модифицированы имплантацией Si^+ , Ge^+ , F^+ сформулированы автором диссертации совместно с В.М. Воротынцевым.

Образцы КНИ с модифицированным имплантацией диэлектриком были изготовлены в ИФП СО РАН.

Экспериментальные исследования спектров фотолуминисценции структур МОП с модифицированным диоксидом кремния выполнены совместно с Д.И. Тетельбаумом, А.Н. Михайловым.

Экспериментальные исследования профилей распределения имплантированных атомов Si , Ge , F выполнены совместно с М.Н. Дроздовым.

Автор принимала непосредственное участие в измерении электрофизических параметров структур МОП с модифицированным имплантацией Si , Ge , F диэлектриком.

Квантово-химические расчеты для определения механизмов снижения чувствительности диэлектрических слоев, модифицированных имплантацией Si , Ge , F при воздействии ИИ, выполнены автором диссертации самостоятельно. С точки зрения анализа и обобщения всех экспериментальных и теоретических данных вклад автора диссертации является решающим.

Благодарности

Автор выражает благодарность за обсуждение результатов работы д.ф.м.н., проф. Д.И. Тетельбауму, к.ф.м.н., доц. Е.Л. Панкратову, а также сотрудникам НИФТИ ННГУ и ИФМ РАН.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 148 страниц, включая 135 страниц основного текста, 60 рисунков, 16 таблиц и 80 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность направления исследований, состояние проблемы, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы, определены научная новизна и практическая

значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения об апробации результатов работы.

В *главе 1* приведены общие сведения о структуре и свойствах диоксида кремния, методах его получения для использования в электронной технике. Проанализированы различные методы изготовления слоев диоксида кремния и их влияние технологии на качество формируемых слоев. Описаны основные виды дефектов, присутствующих в объеме диоксида кремния и на границе «кремний/диоксид кремния». Обсуждены результаты работ, посвященных исследованию их электронных свойств. Выполнен обзор работ по изучению процессов, происходящих в диоксиде кремния при воздействии ИИ. Обсуждаются методы модификации свойств слоев диоксида кремния с целью повышения стойкости ИМС к воздействию ИИ.

Из литературного обзора следует, что к началу выполнения диссертационной работы были проведены исследования, направленные на модификацию свойств диэлектрических слоев структур КНИ методом ионной имплантации с целью снижения их радиационной чувствительности. Отмечается, что достижение интегрального эффекта – снижение величины накопленного заряда в окисле при воздействии ИИ определяется не только дозой, энергией имплантированных ионов, но и параметрами отжига, способом получения диоксида кремния и КНИ структур. Однако практически отсутствовали работы по изучению дефектного состава пленок диоксида кремния, модифицированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ и его эволюции при воздействии ИИ. В основном, изучался интегральный эффект – снижение величины радиационно-индуцированного сдвига порогового напряжения или напряжения плоских зон для конкретных структур КНИ (произведенных методом SIMOX) не позволяющие установить закономерности, которые могут быть перенесены на другую технологию изготовления. Отсюда следует необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований для объяснения полученных результатов и предсказания свойств генерируемых имплантацией дефектов.

В настоящей работе выполнено комплексное теоретическое и экспериментальное изучение дефектной структуры слоев диоксида кремния, модифицированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ . Исходя из этого анализа, обоснована постановка целей и задач настоящей работы.

В *главе 2* изложены экспериментальные и теоретические методы исследования имплантационных дефектов в слоях диоксида кремния для решения задач настоящей диссертации.

Контроль дефектного состава модифицированных имплантацией Si^+ , Ge^+ , F^+ оксидных пленок осуществлялся методом спектроскопии фотолуминисценции (ФЛ). ФЛ всех образцов измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350-900 нм при возбуждении импульсным (частота повторения импульсов 25 Гц) азотным лазером на длине волны $\lambda = 337$

нм. Средняя плотность мощности составляла $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$, а длительность импульса $\sim 7 \text{ нс}$.

Послойный элементный анализ для исследования распределения внедренных атомов *Si*, *Ge*, *F* по глубине проводился методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOF.SIMS-5 фирмы IONTOF (Германия) с время-пролетным масс-анализатором. В этой установке использовался импульсный режим работы ионных пушек и масс-анализатора, в котором разделены функции двух ионных пучков для анализа и распыления. Распыление проводилось ионами O^{2+} или Cs^+ с энергиями от 0,5 до 2 кэВ, соответственно, а величина тока составляла сотни нА. Типичный размер раstra распыляющего пучка применяется от $200 \cdot 200$ до $500 \cdot 500 \text{ мкм}^2$. Для анализа используются ионы Vi^+ с энергией 25 кэВ и массой 209 а.е.м, величина тока пучка ионов Vi^+ в импульсе не превышает 1 пА, длительность импульса 1 нс. При этих условиях в одном зондирующем импульсе содержится около 500 ионов Vi^+ , поэтому анализирующий пучок с высокой энергией практически не нарушает поверхность, а формирование измененного приповерхностного слоя и результирующее разрешение по глубине определяются низкоэнергетическими ионными пучками. Размер раstra ионов Vi^+ составлял около 5% от раstra распыляющего пучка. Система юстировки ионных пучков в TOF.SIMS-5 позволяет с высокой точностью позиционировать анализирующий пучок в центре кратера распыления, что минимизирует инструментальные погрешности при послойном анализе. Предельное разрешение по глубине для установки TOF.SIMS-5 составляло около 1 нм, для переходной границы КНИ структур реализовано разрешение в диапазоне 2...4 нм. Исследуемые образцы представляли собой фрагменты пластины КНИ. Поскольку ВИМС является поверхностно чувствительным методом, была выполнена обработка поверхности химическими реагентами для удаления загрязнений.

Измерения плотности поверхностных состояний на границе раздела “кремний/диоксид кремния”, фиксированного заряда в составе диэлектрических слоев тестовых структур МОП и КНИ/МОП осуществлялись с помощью измерительного комплекса СБИС на основе параметрического анализатора и полуавтоматической зондовой станции методом высокочастотных вольт–фарадных характеристик (ВЧ ВФХ).

Для определения структурной конфигурации и электронного строения имплантационных дефектов были выполнены расчеты в кластерном приближении с помощью пакета Gaussian 03W[8], для расчетов электронной структуры дефектов использовался пакет Quantum Espresso(QE)[9,10].

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию процессов, происходящих при воздействии ионизирующего излучения в структурах “металл/окисел/полупроводник” с модифицированным диэлектриком.

Исследования методом ФЛ проводились до отжига структур SiO_2/Si до и после воздействия ионизирующего излучения. К основным дефектам, излучающим свет в исследуемой области спектра (350-900 нм) относятся нейтральные кислородные дивакансии (НКД) (максимум ФЛ при $\sim 400 \text{ нм}$),

нейтральные кислородные моновакансии (НКМ) (максимум ФЛ в диапазоне 450-550 нм), а также немостиковый атом кислорода (НАК) (ФЛ при ~ 650 нм).

Методом ФЛ установлено (рис.1), что имплантация SiO_2 ионами фтора дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к формированию дефектных центров типа НАК, а при имплантации ионов кремния и германия малыми дозами образуются НКМ и НКД. Имплантация в SiO_2 кремния и германия с большой дозой ($1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) создает безызлучательные рекомбинационные дефектные центры.

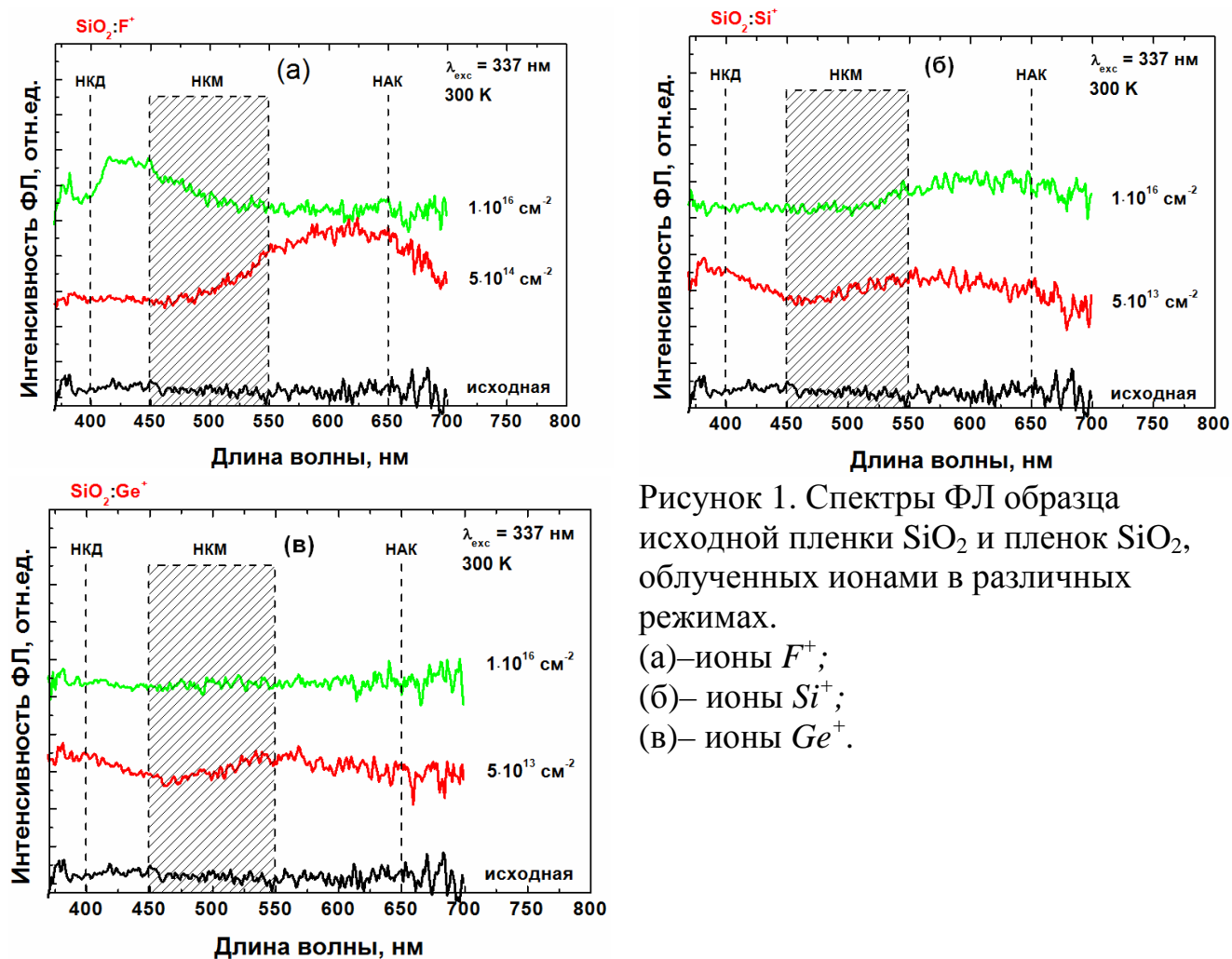


Рисунок 1. Спектры ФЛ образца исходной пленки SiO_2 и пленок SiO_2 , облученных ионами в различных режимах.
 (а)–ионы F^+ ;
 (б)– ионы Si^+ ;
 (в)– ионы Ge^+ .

Для образцов, модифицированных имплантацией ионов фтора дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, наблюдается усиление полосы ФЛ, связанной с дефектными центрами типа НАК при воздействии ИИ, а для образцов, модифицированных имплантацией атомов кремния и германия дозой $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, ИИ приводит к преимущественному образованию НКД (рис.2). Образцы, модифицированные большими дозами ионов кремния, германия и фтора оказались менее подверженными изменению спектров ФЛ при ИИ. По данным ВИМС для образцов КНИ с захороненным диэлектриком имплантированным ионами Si, Ge зафиксирован эффект “стекания” атомов к границе Si/SiO_2 . Причем для структур, имплантированных ионами Ge этот эффект проявляется в большей степени. Также зафиксирован пик сигнала ВИМС для атомов Ge на второй

границе “захороненный диэлектрик/подложка” (рисунок 3). Выявлен спад интенсивности сигнала ВИМС для атомов *Ge* от максимального значения, соответствующего границе “приборный слой/захороненный окисел” в направлении второй границы “захороненный диэлектрик/подложка” $\sim 10^4$ раз.

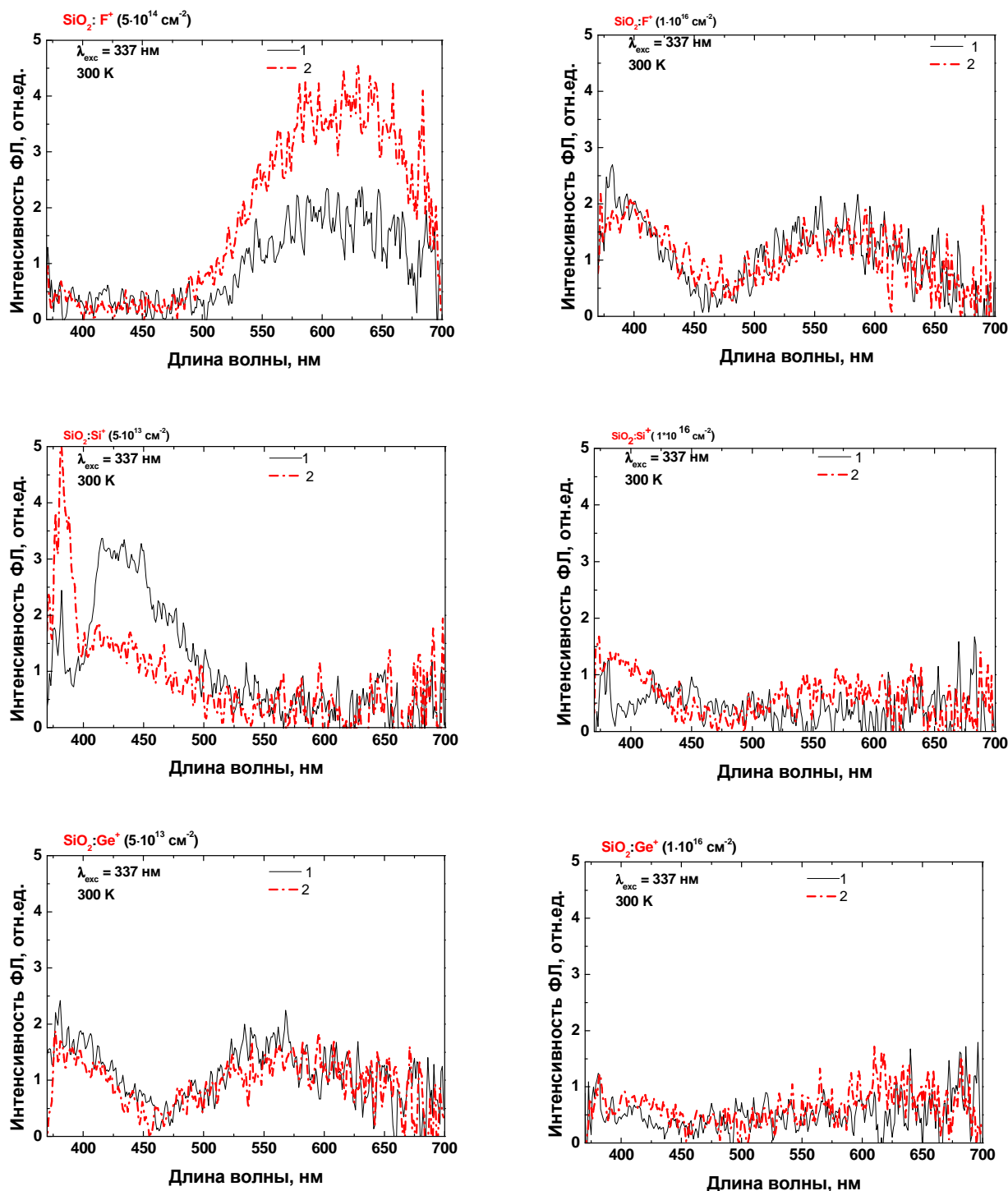


Рисунок 2. Сравнение спектров ФЛ диоксида кремния, облученных ионами *F*, *Si*, *Ge* в различных режимах, до (кр.1) и после (кр.2) ионизирующего воздействия
Тип ионов и дозы облучения указаны на рисунке

Вследствие этого всплеск и накопление *Ge* на границе “захороненный диэлектрик/подложка” требует теоретического изучения. Теоретическое

исследование такого поведения атомов Ge проведено в четвертой главе настоящей работы.

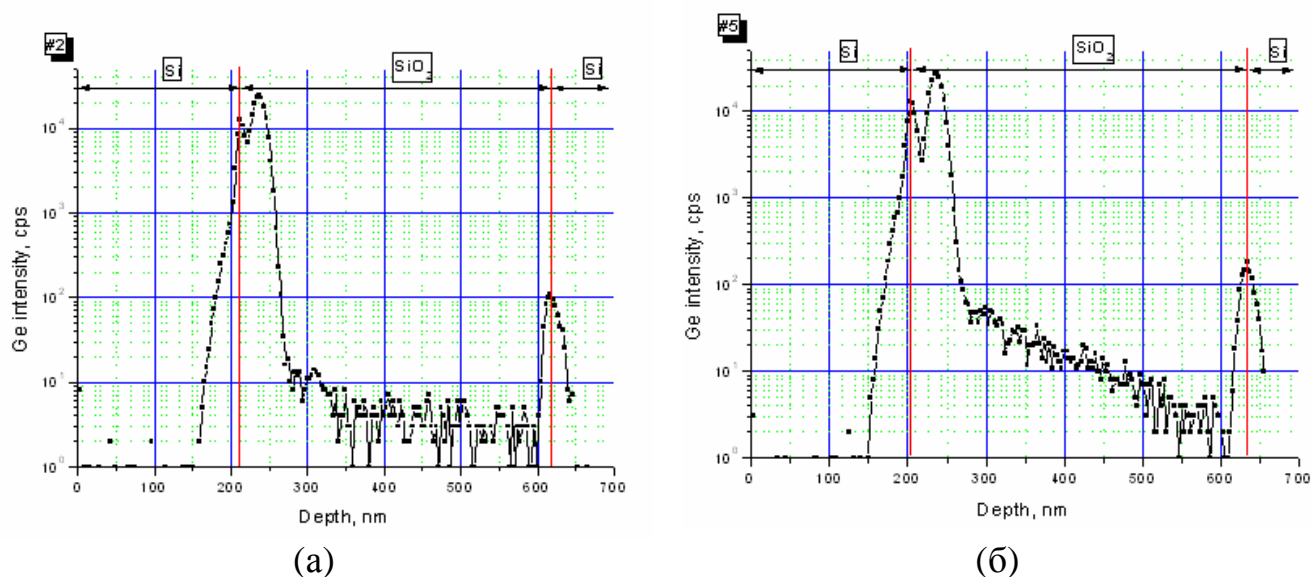


Рисунок 3. Профиль распределения по глубине ионов ^{74}Ge в пластине КНИ (Ge^+ , $E=40$ кэВ, $D=1 \times 10^{16}$ см $^{-2}$). а – p -тип проводимости приборного слоя, б – n -тип проводимости приборного слоя

Методом ВЧ ВФХ на тестовых структурах МОП и структурах КНИ/МОП изучены электрофизические свойства слоев диоксида кремния, модифицированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ . Целью измерений являлось исследование влияния имплантации ионов Si^+ , Ge^+ , F^+ на процессы накопления заряда и генерации поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO_2 . Показано, что имплантация ионов Si^+ , Ge^+ дозами $1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и энергиями приводит к значительному снижению величины накопленного заряда и плотности поверхностных состояний при воздействии ИИ (для термического и пирогенного окисла, соответственно). Аналогичный эффект был получен для МОП/КНИ структур, имплантированных ионами фтора энергией $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ ($E=30$ кэВ). При этом стекание атомов Ge к границе Si/SiO_2 , выявленное с помощью измерений ВИМС не снижает эффекта от имплантации, выражающегося в уменьшении чувствительности к воздействию ИИ. Механизмы, приводящие к такому эффекту анализировались методом квантово-химического моделирования в в главе 4.

В главе 4 выполнены квантово-химические расчеты и на их основе построены физические модели, направленные на изучение связанного с имплантацией Si^+ , Ge^+ , F^+ снижения негативных эффектов в структурах SiO_2/Si , с модифицированным диэлектриком, при воздействии ИИ. Для исследования причин поддержания электронейтральности в структурах SiO_2/Si диоксида кремния, модифицированного ионной имплантацией, проведено квантово-химическое моделирование представительных фрагментов SiO_2 , содержащих избыточные атомы Si либо примесные атомы Ge , F .

При моделировании процесса встраивания атома фтора в матрицу диоксида кремния проведен расчет энергии бездефектной и содержащей атом фтора ячейки диоксида кремния. Рассматривались два возможных варианта встраивания: ячейка, в которой атом фтора соединяется с двумя атомами кремния и замещает кислород; ячейка в которой атом фтора соединяется только с одним атомом кремния и образует дефект типа НАК. Показано, что второй механизм встраивания является энергетически более выгодным. Далее расчеты проводились для фторсодержащей ячейки диоксида кремния, соответствующей второму варианту. Чтобы определить влияние атомов фтора на процессы накопления заряда в диоксиде кремния были проведены расчеты плотности электронных состояний ячейки, содержащей атом фтора. Установлено, что присутствие атома фтора приводит к образованию дополнительных состояний в запрещенной зоне диоксида кремния, связанных с немостиковым атомом кислорода (рис. 4). Найдено, что максимум электронной плотности захваченного отрицательного заряда локализован в пространстве вблизи немостикового атома кислорода. При воздействии ИИ захват электронов на эти состояния компенсирует захват дырок и приводит к снижению чувствительности электрических параметров SiO_2 к ИИ.

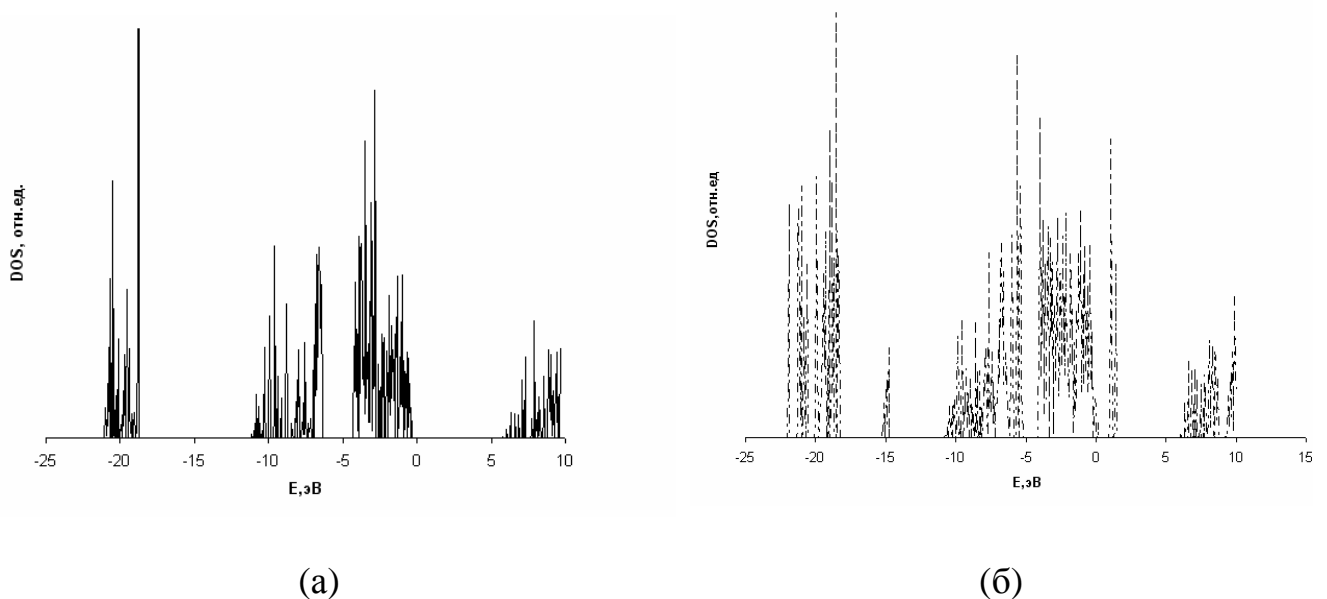


Рисунок 4. Полная плотность электронных состояний, рассчитанная для а – бездефектной, б– фторсодержащей ячейки β -кристобалита.

С целью определения механизма влияния легирования слоев SiO_2 германием и кремнием на электрофизические свойства структур SiO_2/Si , проведен расчет энергии и электронного спектра представительных фрагментов, для случаев, когда в тетраэдре $SiO_{x<2}$ часть или все атомы кислорода замещены атомами Si или Ge (соответствующее степени окисления центрального атома тетраэдра от +3 до 0).

Получены следующие результаты:

- С уменьшением степени окисления центрального атома кремния в кремниевом-кислородном тетраэдре замещение его атомом германия становится более энергетически выгодным;

– Судя по пространственному распределению электронной плотности в валентной зоне $Ge-O$ являются менее прочными, чем связи $Si-O$;

– Атом Ge при замещении атома кремния в кремниево–кислородном тетраэдре не является центром захвата положительного или отрицательного заряда;

Ни одна из перечисленных выше особенностей не может объяснить полученного в главе 3 результата – снижения чувствительности электрофизических свойств композиций SiO_2/Si , модифицированных ионной имплантацией Si^+ , Ge^+ . В то же время в [11-13] показано, что нанокластеры Si и Ge являются центрами захвата отрицательного заряда. В настоящей работе выполнено теоретическое исследование возможности формирования нанокластеров Si и Ge при концентрациях этих атомов близким к концентрациям, найденным в приграничной области методом ВИМС (глава 3). Вероятность актов встраивания в тетраэдры с разной степенью окисления центрального атома тем выше, чем больше энергетический выигрыш от такого события. Наряду со встраиванием возникает и обратный процесс – уход лишнего атома. Т.к. полное число атомов в системе постоянно, то встраивание атома Si (Ge) в одном из тетраэдров должно сопровождаться уходом из другого тетраэдра. Показано, что энергетически более выгодно атомам Si и Ge встраиваться в тетраэдры (т.е. замещать атомы кислорода), для которых степень окисления центрального атома кремния равна $+2, +1$, понижая ее до $+1$ и 0 , соответственно. Методом Монте–Карло моделирования установлено, что за счет миграции атомов Si и Ge образуются нанокластеры, имеющие размеры ~ 1 нм. Моделирование свидетельствует о том, что при имплантации ионов Si и Ge дозами $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² и энергией 35 и 40 кэВ, соответственно, имеет место формирование нанокластеров. Именно эти центры ответственны за захват электронов и поддержание электронейтральности диоксида кремния при воздействии ИИ.

Для объяснения механизма образования пика распределения Ge в приграничной области Si/SiO_2 для обеих границ КНИ структуры решена задача о диффузии примеси Ge в предположении переменного коэффициента диффузии Ge в этой области. Установлено, что полученное в этом случае расчетное распределение Ge удовлетворительно согласуется с экспериментальным (рис.3).

ВЫВОДЫ

1. Из анализа спектров фотолюминисценции следует, что модификация диоксида кремния имплантацией ионов фтора в структурах SiO_2/Si уже без отжига приводит к формированию дефектов типа немостикового атома кислорода, а последующее действие ионизирующего излучения усиливает этот эффект. Для пленок SiO_2 , модифицированных имплантацией ионов Si^+ , Ge^+ , выявлено образование дефектов типа нейтральных кислородных дивакансий.

2. Из анализа спектров вторично-ионной масс-спектрометрии в структурах КНИ, изготовленных методом сращивания следует, что после высокотемпературного отжига происходит накопление имплантированного *Ge* на обеих границах *Si/SiO₂* структуры КНИ. Для структур, имплантированных ионами фтора, происходит частичный выход атомов фтора в приборный слой и подложку.

3. Для структур МОП методом высокочастотных вольт–фарадных характеристик установлено, что имеет место уменьшение ~3 раза величины накопленного при воздействии ИИ заряда для структур, модифицированных имплантацией *Si⁺*, *Ge⁺*, *F⁺* по сравнению со структурами, не подвергнутыми имплантации. Имплантация ионов *Si⁺* и *F⁺* приводит к снижению величины плотности поверхностных состояний, а имплантация *Ge⁺* – к повышению плотности поверхностных состояний.

4. Методом квантово–химического и Монте–Карло моделирования выявлены следующие особенности процессов встраивания и электронных свойств диоксида кремния, модифицированного имплантацией указанных примесных атомов:

- При легировании фтором энергетически выгодной является конфигурация, при которой атом фтора образует одну связь с атомом *Si* и приводит к образованию дефектов типа атомов немостикового кислорода;

- Атом *Ge*, замещая атом *Si* в кремниевом – кислородном тетраэдре, не служит центром захвата электронов или дырок;

- При концентрациях атомов, соответствующих концентрациям, определенным методом вторично-ионной масс-спектрометрии в приграничной области «приборный слой»/«захороненный диэлектрик», объединение имплантированных *Si*, *Ge* в *SiO₂* является энергетически выгодным.

Поскольку, нанокластеры *Si*, *Ge* и атомы немостикового кислорода являются центрами захвата отрицательного заряда. Поддержание электронейтральности *SiO₂* при воздействии ИИ может быть объяснено вышеприведенными особенностями.

5. Проведенные исследования показывают, что ионная имплантация *Si⁺* дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($E=35 \text{ кэВ}$) с последующим высокотемпературным отжигом (~ 40 мин.) обеспечивает наименьшую деградацию параметров структур МОП и КНИ/МОП при воздействии ИИ. Это позволяет рекомендовать применять данную обработку при изготовлении КНИ структур методом сращивания.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrosjanc K.O. Simulation of Radiation Effects in SOI CMOS Circuits with BSIMSOI-RAD macromodel/ K.O. Petrosjanc, I.A.Kharitonov, E.V. Orekhov, L.M. Sambursky, A.P. Yatmanov // 7th IEEE EWDTs Symposium. - 2009.–С.243–246.

2. Hao M.Y. Correlation of dielectric breakdown with hole transport for ultrathin thermal oxides and N₂O oxinitrides/ M.Y. Hao, W.M.Chen, K Lai., J.C Lee//Appl. Phys. Lett.– 1995–V.66,– P.1126–1128
3. Kang S.B. Comparison of ultrathin SiO₂ films grown by thermal oxidation in N₂O ambient with those in a 33% O₂/N₂ ambient / S.B.Kang, S.O. Kim , J.S. Byun, H.J.Kim //Appl. Phys. Lett.– 1994 – V.65, P.2448 –2450.
4. Патент РФ H01L21/8238 Способ увеличения радиационной стойкости элементов КМОП-схем на КНИ подложке № 2320049/ Е.В. Кузнецов, Е.Н. Рыбачек, А.Н. Сауров от 20.06.2003–7с.
5. Патент США H01L21/76 Radiation –hardening of SOI by ion implantation into buried oxide № 5795813/Н. Hughes, Р. McMarr от 31.05.1996–3 с.
6. И.Е. Тыщенко Структуры кремний–на–изоляторе с азотированным захороненным слоем SiO₂: Метод создания и свойства/ Тыщенко И.Е., Попов В.П. // ФТП, 2011, том 55, вып.3, С.335–341.
7. Zhongshan Z. Influence of nitrogen dose on the charge density of nitrogen-implanted buried oxide in SOI wafers /Z. Zhongshan , L. Zhongli, L. Ning, L. Guohua, Z. Enxia Influence of nitrogen dose on the charge density of nitrogen-implanted buried oxide in SOI wafers//Journal of Semiconductors, Vol. 31, No. 2, P. 026001-1-4
8. Gaussian 03, Revision C.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
9. Baroni S., Corso A.D., Gironcoli S.D. et al. Quantum ESPRESSO, ver. 4.0.4.
10. Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations matter at atomic scale, Comp. Mater. Science, 2003, 28, С.155–168.
11. Gebel T. Charge trapping in light–emiting SiO₂ layers implanted Ge⁺ ion/ T. Gebel, L. Rebohle, W. Skorupa et al // Appl. Phys. Lett.– 2002 – V.81, P. 2575 – 2577.
12. Nazarov A.N. Trapping of negative and positive charges in Ge⁺ ion implanted silicon dioxide layers subjected to high–field electron injection/ A.N. Nazarov, T. Gebel, L. Rebohle et al // Appl. Phys. Lett.– 2003 – V.94, P.2575 –2577.
13. Zhang E. A study on the total–dose response for modified silicon on insulator materials with pseudo– MOS method/ E. Zhang, J.Sun, Z. Zhang et al//Semicond. Sci. Technol.– 2006 – V.21, P. 287 –290.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. **Гуськова О.П.** Влияние имплантации ионов фтора на радиационно–индуцированные процессы в диэлектрических слоях композиций кремний/изолятор / О.П. Гуськова, В.М. Воротынцев В.М., Н.Д.Абросимова, Е.Л. Шоболов, М.Н. Минеев М.Н.// Неорганические материалы –2012 - Т.48, №3, С.272–276.
- A2. **Гуськова О.П.** Влияние германия, имплантированного в структуру «диоксид кремния на кремнии», на процессы накопления заряда при воздействии низкоэнергетического стационарного ионизирующего

излучения / О.П. Гуськова, В.М. Воротынцев, Е.Л.Шоболов, Н.Д. Абросимова // Материалы электронной техники –2012 - №4 – С.28–33.

А3. **Гуськова О.П.** Расчеты электронной структуры диоксида кремния, модифицированного фтором / О.П. Гуськова, В.М. Воротынцев, М.А. Фаддеев, Н.Д. Абросимова // Вестник ННГУ –2013 - Вып.1, Ч.1, С.43–47.

А4. Абросимова Н.Д. Релаксация структурно-чувствительных параметров приборных слоев структур «кремний на изоляторе» после воздействия импульсного гамма и гамма–нейтронного излучений / Абросимова Н.Д., **Смелова О.П.**, Киселев В.К., Воротынцев В.М. // Тезисы докладов 14–ой Нижегородской сессии молодых ученых – Н.Новгород, –2009– С.71–72.

А5. Абросимова Н.Д. Низкотемпературная релаксация микрорельефа поверхности и электрического сопротивления приборных слоев структур КНИ после рентгеновского облучения /Н.Д. Абросимова, М.Н. Минеев, **О.П.Смелова**, В.Д. Скупов, А.И. Чепель // Тезисы докладов пятой Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2008» - Черноголовка, -2008, -С.165.

А6. Абросимова Н.Д. Влияние импульсного излучения различной природы на параметры микрорельефа структур «кремний на изоляторе» / Н.Д. Абросимова, **О.П.Смелова**, В.К. Киселев // Тезисы докладов 27 научных чтений им. Н.В.Белова- ННГУ.- Н.Новгород, -2008 – С.190.

А7. Тетельбаум Д.И. Исследование влияния режимов ионной имплантации на чувствительность встроенного и подзатворного диэлектрика СБИС КНИ к воздействию рентгеновского излучения / Д.И.Тетельбаум, Н.Д. Абросимова, А.Н.Михайлов, **О.П. Смелова** // Тезисы докладов седьмой Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2010» - Н.Новгород, -2010–С.109.

А8. Абросимова Н.Д. Влияние примесных атомов на скорость протекания деградационных процессов в диэлектрических слоях МОП структур при воздействии ионизирующего излучения / Н.Д.Абросимова, **О.П. Смелова**, Е.Л. Шоболов, В.М. Воротынцев, А.Г. Гаранин //Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» -2011, -С.229.

А9. Абросимова Н.Д. Зарядовые свойства примесных центров в диэлектрических слоях СБИС на КНИ при воздействии стационарного рентгеновского излучения / Н.Д. Абросимова, **О.П. Смелова**, В.М. Воротынцев, М.Н. Минеев // Тезисы докладов восьмой Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2011» -Москва, -2011-С.195.

А10. **Смелова О.П.** Моделирование структуры диоксида кремния, содержащей атом примеси / **О.П. Смелова**, В.М. Воротынцев, Н.Д.

Абросимова // Тезисы докладов 30 научных чтений им. Н.В.Белова –ННГУ.– Н.Новгород, -2011-С.166–167.

А11. Абросимова Н.Д. Исследование влияния рентгеновского излучения на свойства ионно-модифицированных диэлектрических слоев СБИС на КНИ методом псевдо–МДП транзистора / Н.Д. Абросимова, **О.П. Гуськова**, А.Г. Гаранин, М.Н. Минеев // Тезисы докладов девятой Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2012» - С.-Петербург, -2012, -С.372.

А12. Абросимова Н.Д. Исследование структурного совершенства приборного слоя структур КНИ методом рентгеновской дифрактометрии / Абросимова Н.Д., Дроздов Ю.Н., Юнин П.А., **Гуськова О.П.** // Тезисы докладов конференции Лауэ–100 Рентгеноструктурные исследования - Н.Новгород, -2013 -С.68–69.

А13. **Смелова О.П.** Моделирование имплантационных процессов в полупроводниках с учетом влияния упругих волн, возникающих при облучении//«Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» сб. докладов конф.2006–2008 г.г. – Н.Новгород, Изд. Гладкова О.В. -2011 -С. 340–344.

А14. **Смелова О.П.** Исследование деградиационных процессов в диэлектрических слоях МОП структур после воздействия спецфакторов с помощью аналитических методов контроля электрофизических параметров// «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» сб. докладов конф.2009–2010 г.г. – Н.Новгород, Изд. Гладкова О.В. -2012 -С. 280–283.