

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид

В.А. Гриценко

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены современные представления об атомном строении границ раздела кремний/диэлектрик (Si/SiO_2 , $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$) и диэлектрик/диэлектрик ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) в структурах, которые являются основой кремниевых приборов.

PACS numbers: 61.43. –j, 61.66.Fn, 68.35.Dv, 71.55.Jv

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200909a.0921

Содержание

1. Введение (921).
 2. Граница раздела Si/SiO_2 (922).
 3. Граница раздела $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ (925).
 4. Граница раздела $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (927).
 5. Заключение (929).
- Список литературы (930).

1. Введение

Уникальные физические свойства границы между кристаллическим Si и аморфным SiO_2 служат предпосылками для развития современной кремниевой микроэлектроники, базирующейся на планарной технологии. В кремниевых микросхемах активным элементом является транзистор на основе структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП–транзистор). Действие этого прибора основано на эффекте модуляции проводимости кремния в зависимости от электрического поля. В настоящее время граница Si/SiO_2 является наиболее изученной границей раздела твёрдых тел.

Тремя ключевыми диэлектриками, используемыми в кремниевых приборах, являются оксид (диоксид) SiO_2 , оксинитрид SiO_xN_y и нитрид Si_3N_4 кремния [1, 2]. Оксид кремния имеет низкую плотность поверхностных состояний на границе Si/SiO_2 и малую (10^{17} см^{-3}) концентрацию дефектов (ловушек) в объёме. Захват электронов и дырок в слое оксида приводит к накоплению заряда и деградации приборов. Нитрид кремния, наоборот, имеет высокую ($10^{19}–10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрацию электронных и дырочных ловушек. Оксинитрид кремния SiO_xN_y сочетает преимущества оксида и нитрида кремния.

В.А. Гриценко. Институт физики полупроводников СО РАН, просп. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
Тел. (383) 333-38-64
E-mail: grits@isp.nsc.ru

Статья поступила 21 октября 2008 г.,
после доработки 17 апреля 2009 г.

Удивителен тот факт, что SiO_2 — это один из основных компонентов не только для микроэлектроники, но и для некоторых форм жизни. У множества форм растительной и животной жизни клеточная мембрана и внешняя твёрдая оболочка (экзоскелет) сформированы из чистого SiO_2 . Кремний и кислород — два самых распространённых элемента в земной коре: SiO_2 составляет около 95 % земной коры. Одноклеточные организмы — диатомы — формируют свою клеточную мембрану самосборкой (молекула за молекулой) из SiO_2 , растворённого в воде при температуре внешней среды. Они существуют в тысячах симметричных морфологий [3]. На рисунке 1 представлено изображение экзоскелета из SiO_2 , полученное с помощью электронного микроскопа [4]. Видны детали экзоскелета размером около 100 нм. Следует признать, что диатомы развились в таких малых масштабах еще 400 млн лет назад, а человечество планирует использовать биологическую самосборку структур из SiO_2 и других материалов электроники лишь в будущем.

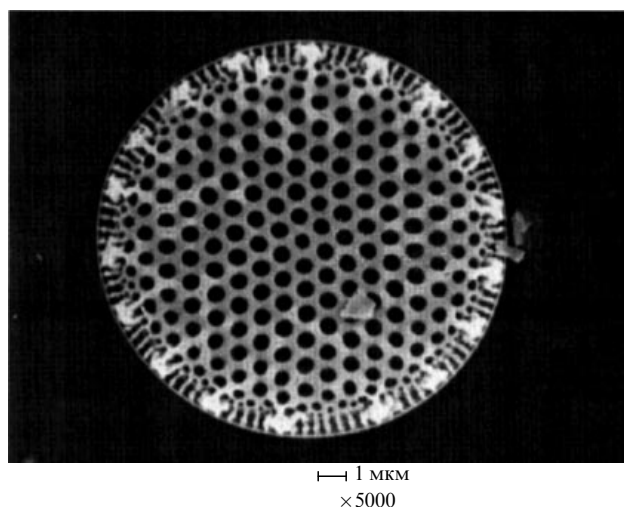


Рис. 1. Изображение скелетона из SiO_2 , полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

Нитрид кремния используется как изолятор в виде трёхслойного диэлектрика оксид/нитрид/оксид (ОНО). Характерная толщина каждого слоя в ОНО-структуре составляет ≈ 50 Å. ОНО-структура имеет более высокую эффективную диэлектрическую проницаемость, чем оксид (для SiO_2 и Si_3N_4 проницаемость $\varepsilon = 3,85$ и $6,5$ соответственно). ОНО-структуры широко используются в качестве изолятора в многослойной металлической разводке кремниевых интегральных схем. По сравнению с оксидом ОНО-структура имеет меньшие токи утечки, большее пробивное напряжение, более высокую надёжность. Эти свойства ОНО-структур обусловлены тем, что накопление инжектированных электронов в нитриде приводит к уменьшению электрического поля в диэлектрике вблизи инжектирующего контакта и подавлению инжекции электронов.

ОНО-структуры используются в качестве запоминающей среды в энергонезависимых флэш-элементах памяти на основе структур металл–оксид–нитрид–оксид–полупроводник (МОНОП), сохраняющих информацию в течение 10 лет при 85°C [5, 6]. МОНОП-элемент памяти представляет собой МДП-полевой транзистор, в котором в качестве подзатворного диэлектрика используется ОНО-структура. При приложении положительного или отрицательного потенциала к затвору электроны или дырки инжектируются из кремниевой подложки в слой нитрида и захватываются на ловушках. Накопление заряда в нитриде приводит к сдвигу порогового напряжения. Время жизни электронов и дырок на глубоких ($\approx 1,5$ эВ) ловушках в нитриде кремния составляет более 10 лет, что и позволяет реализовать флэш-память на эффекте локализации в нитриде. В настоящее время на нитриде кремния разрабатывается флэш-память терабитного (10^{12} бит на кристалл) масштаба.

В последнее время подзатворный оксид кремния в полевых транзисторах заменяется на диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (так называемые альтернативные диэлектрики), такие как HfO_2 , HfAlO , HfSiO_x , HfO_xN_y , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 [7, 8]. Граница раздела кремний/альтернативный диэлектрик имеет высокую плотность поверхностных состояний, поэтому на поверхности кремния выращивается слой SiO_2 или SiO_xN_y толщиной ≈ 5 Å, а затем слой альтернативного диэлектрика толщиной ≈ 50 Å. В последние годы, в частности, с использованием синхротронного излучения и теоретических неэмпирических квантово-химических расчётов достигнут существенный прогресс в понимании строения границ раздела Si/SiO_2 , $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Целью настоящей работы является рассмотрение современного состояния представлений о трёх важнейших границах раздела в кремниевых приборах.

2. Граница раздела Si/SiO_2

Плотность оборванных связей $\equiv \text{Si}_3\text{Si}\bullet$ на свободной поверхности кремния составляет $\approx 8 \times 10^{14}$ см^{-2} . Здесь и далее символ (–) означает нормальную химическую связь, осуществляемую двумя электронами, символ ($\bullet$) — неспаренный электрон. Плотность поверхностных состояний на границе $\text{Si}/\text{термический оксид}$ составляет $\sim 10^{12}$ см^{-2} . В настоящее время установлено, что поверхностными состояниями на границе Si/SiO_2 являются парамагнитные трёхкоординированные кремнием атомы кремния с неспаренным электроном $\equiv \text{Si}_3\text{Si}\bullet$

(оборванные связи кремния), так называемые P_b центры с гиромангнитным фактором $g = 2,006$ [9, 10]. Такие же дефекты обнаружены на границе $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ [11]. Отжиг в водороде приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний на границе Si/SiO_2 до величины 10^{10} см^{-2} за счёт насыщения оборванных связей водородом по реакции $\equiv \text{Si}_3\text{Si}\bullet + \text{H} \rightarrow \equiv \text{Si}_3\text{SiH}$. Взаимодействие с водородом, с одной стороны, уменьшает плотность поверхностных состояний, а с другой стороны, является источником нестабильности. При высоких температурах связи $\equiv \text{Si}_3\text{SiH}$ рвутся по реакции $\equiv \text{Si}_3\text{SiH} \rightarrow \equiv \text{Si}_3\text{Si}\bullet + \text{H}$ с образованием поверхностных $\equiv \text{Si}_3\text{Si}\bullet$ состояний. В настоящее время эмпирически установлено, что замена водорода на дейтерий D при отжиге приводит к образованию более стабильных $\equiv \text{Si}_3\text{SiD}$ связей.

Оптические свойства термического оксида на кремнии интенсивно исследовались методом эллипсометрии. Показатель преломления толстого (≈ 100 нм) оксида составляет 1,46, показатель преломления кремния 3,44 ($\lambda = 6328$ Å). Было установлено, что показатель преломления термического оксида на кремнии увеличивается с уменьшением его толщины [12]. Уменьшение толщины от 8 до 2 нм сопровождается увеличением показателя преломления от 1,52 до 2,0. Подобный эффект наблюдался ранее Гононом с соавторами [13]. На рисунке 2а

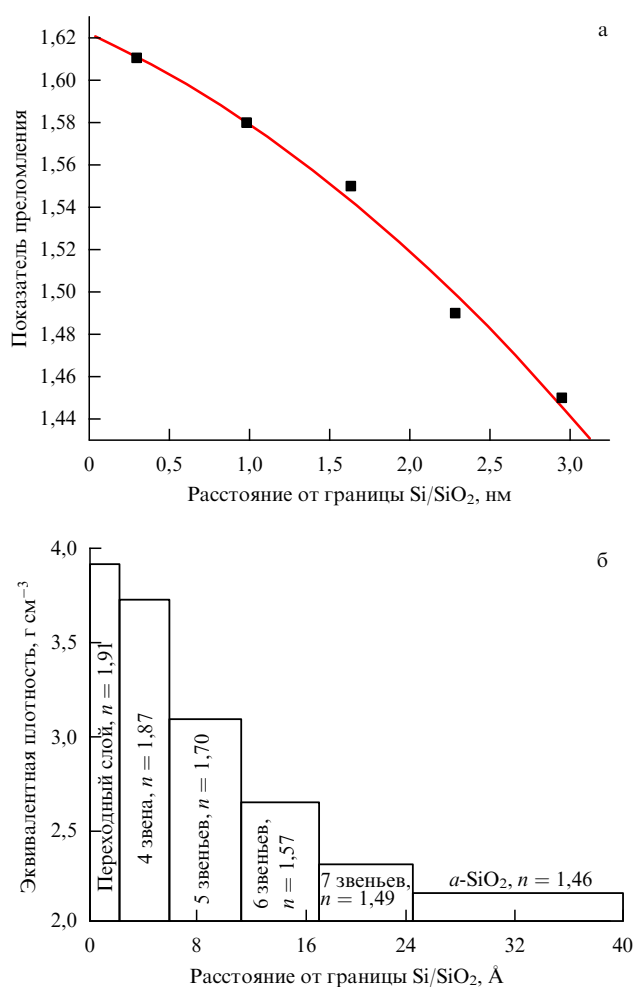


Рис. 2. (а) Зависимость показателя преломления от расстояния от границы Si/SiO_2 для плёнки оксида толщиной 32 Å на кремнии. (б) Модель строения системы Si/SiO_2 , объясняющая увеличение показателя преломления при уменьшении толщины оксида.

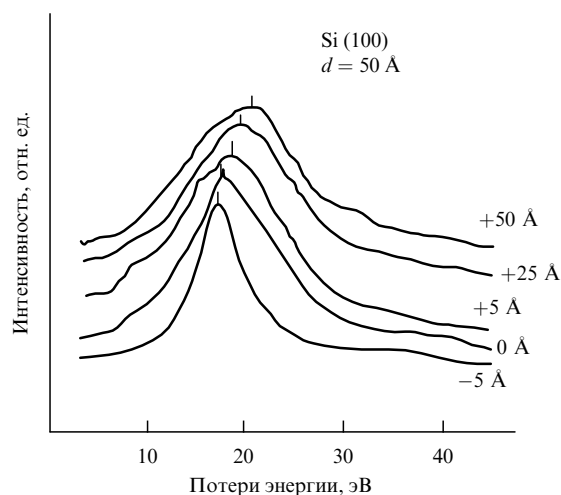


Рис. 3. Плазменные потери в структуре Si/SiO₂ с толщиной оксида 50 Å. Параметром является расстояние от границы Si/SiO₂. Обозначение "–5 Å" соответствует расстоянию 5 Å в направлении кремния от границы раздела. Положительные значения соответствуют отсчёту в направлении оксида.

представлена зависимость показателя преломления SiO₂ толщиной 32 Å на кремнии от координаты, полученная методом многоугловой эллипсометрии [14]. Показатель преломления возрастает от 1,45 на внешней поверхности оксида до 1,61 на расстоянии 3 нм от границы Si/SiO₂.

Увеличение показателя преломления с уменьшением толщины SiO₂ Гонон объясняет на основе модели Грюнзана [15]. Известно, что различные аллотропные модификации кристаллического SiO₂ отличаются плотностью и числом замкнутых колец Si–O–Si [16]. Показатель преломления SiO₂ увеличивается с уменьшением числа Si–O связей в кольце. Согласно модели Грюнзана–Гонона внешняя поверхность оксида содержит большое число колец (6–7); при приближении к границе Si/SiO₂ число колец уменьшается, поэтому показатель преломления увеличивается (рис. 26) [15].

В работе [17] строение границы Si/SiO₂ изучалось методом спектроскопии плазмонов. В зависимости от состава энергия плазмона в SiO_x лежит в диапазоне 17,0–22 эВ [19] (17,0 эВ в Si и 22 эВ в SiO₂ [18, 19]). На рисунке 3 представлены спектры потерь энергии электронов, обусловленные возбуждением плазмонов, для толщины слоя SiO₂ в диапазоне 0–50 Å [17]. Уменьшение толщины оксида сопровождается уменьшением энергии плазмона. Этот результат можно объяснить уменьшением содержания кислорода x в SiO_x, т.е. обогащением оксида избыточным кремнием при уменьшении его толщины.

Методом инфракрасной (ИК) колебательной спектроскопии строение термического оксида с толщиной в диапазоне 6–30 Å на кремнии изучалось в [20]. На рисунке 4 представлены ИК-спектры поглощения плёнок SiO₂ различной толщины для нормального (а) и наклонного (б) углов падения излучения. При нормальном падении в спектрах поглощения регистрируются только поперечные (ТО) оптические фононы, при наклонном падении регистрируются поперечные и продольные (ЛО) фононы. Уменьшение толщины оксида от 30 до 6 Å сопровождается уменьшением частоты как продольных, так и поперечных фононов (красный сдвиг).

Известно, что максимум ИК-поглощения смещается в направлении меньших частот при обогащении SiO_x кремнием [21]. На рисунке 5 представлены колебательные спектры SiO_x переменного состава (с различной величиной x). Различный состав (стехиометрия) получен путём окисления исходного SiO_x в кислороде при различных температурах. При окислении величина x увеличивается. Уменьшение x (обогащение SiO_x избыточным кремнием) сопровождается сдвигом пика ИК-поглощения в направлении меньших частот. На этом основании авторы [20] интерпретируют красный сдвиг ИК-поглощения при уменьшении толщины слоя оксида на кремнии на основе представления о том, что тонкий термический оксид обогащён избыточным кремнием, т.е. представляет собой SiO_x. Такая интерпретация предполагает, что

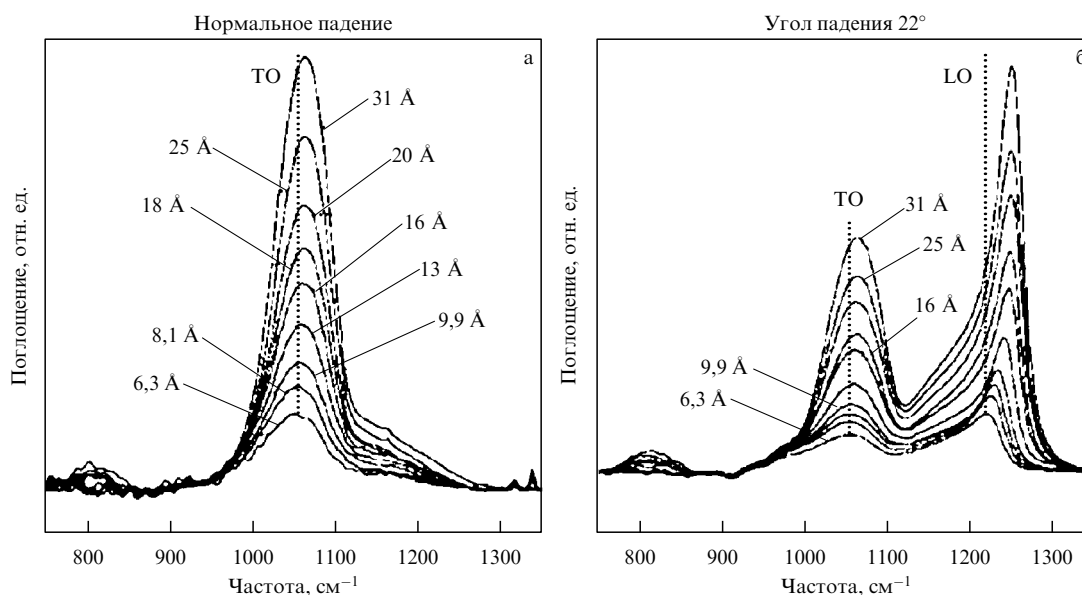


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения термического оксида на кремнии толщиной 6,3–31 Å: (а) нормальное падение пучка, (б) наклонное падение пучка.

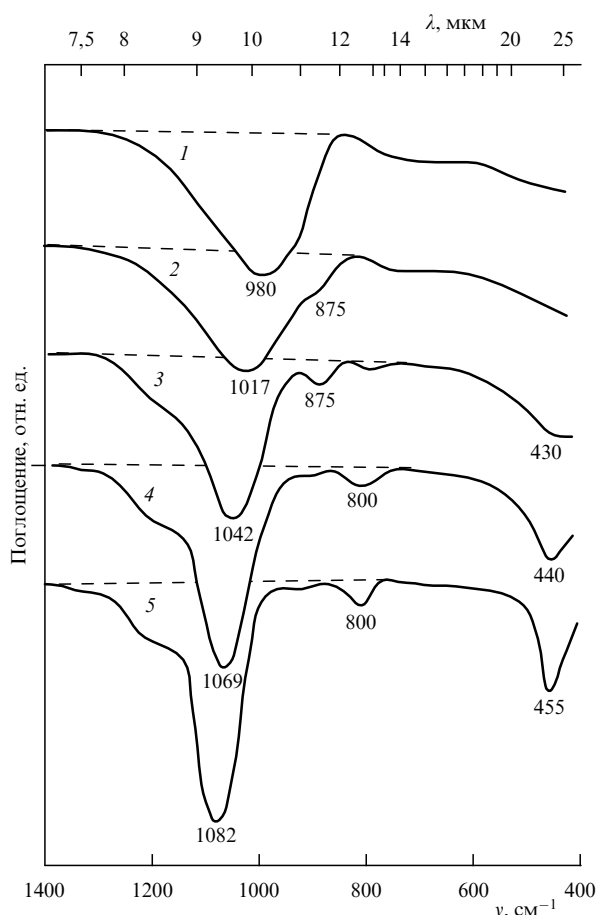


Рис. 5. ИК-спектры пропускания плёнок SiO_x : 1 — исходная; 2 — отжиг в кислороде при 450°C , 1 ч; 3 — 600°C , 1 ч; 4 — 700°C , 0,5 ч; 5 — 900°C , 0,5 ч.

уменьшение толщины от 30 до 6 Å сопровождается обогащением оксида избыточным кремнием.

Уникальные данные о строении границы Si/SiO_2 были получены методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения [15, 21, 22]. Фотоэлектронные спектры O 1s- и Si 2p-уровней оксида толщиной 49 и 23 Å представлены на рис. 6 [15]. Расщепление O 1s- и Si 2p-уровней интерпретируется как наличие в оксиде замкнутых связей Si–O с разными диэдрическими углами θ . Численными расчётами было показано, что уменьшение θ от 180° до 90° приводит к увеличению переноса заряда на связи Si–O от 0,4 до 0,6q рис. 7 [15]. Зависимость угла Si–O–Si от переноса заряда Δq была прокалибрована в единицах химического сдвига Si 2p- и O 1s-уровней. Такая калибровка позволяет привести в соответствие энергиям Si 2p- и O 1s-уровней в SiO_2 величину диэдрического угла θ и, следовательно, число связей Si–O в кольце, т.е. получить информацию о строении переходного слоя на границе Si/SiO_2 . Наблюдаемые в эксперименте соотношения интенсивностей соответствуют переходу от преимущественно шестизвенных колец, характерных для α -кварца, в оксиде толщиной 49 Å к четырёхзвенным ($\theta = 125^\circ$) кольцам, характерным для кеатита. При малых энергиях связи наблюдаются слабые сигналы, соответствующие тетраэдрам SiSiO_3 и SiSi_2O_2 (см. рис. 6).

На рисунке 8 представлены фотоэлектронные спектры структуры Si/SiO_2 с толщиной SiO_2 6 Å на

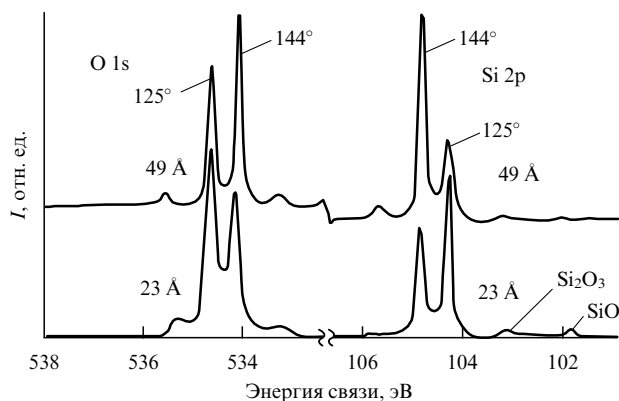


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Si 2p- и O 1s-уровней в оксиде толщиной 49 и 23 Å на кремнии.

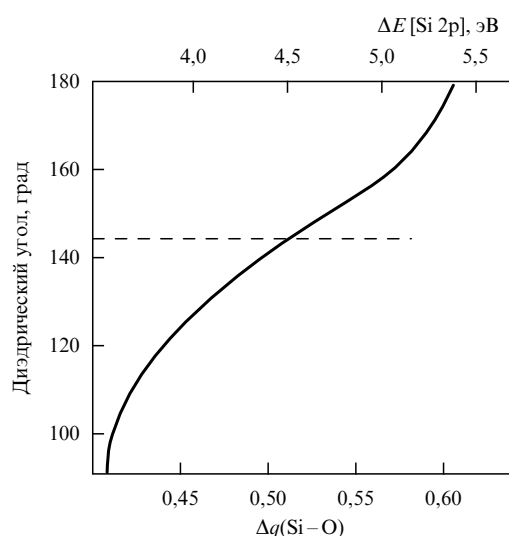


Рис. 7. Зависимость переноса заряда на связь Si–O от величины диэдрического угла Si–O–Si. На верхней шкале указан химический сдвиг Si 2p-уровня. Штриховая линия — средняя величина диэдрического угла в α - SiO_2 .

кремнии ориентации (100), измеренные при возбуждении квантом с энергией 130 эВ с использованием синхротронного излучения при двух углах возбуждающего излучения (0° и 60°) [22]. Оксид именно такой толщины предполагается использовать в сочетании с альтернативными диэлектриками [8]. За начало отсчёта энергии принято положение атомного Si 2p-пика в кремниевой подложке (тетраэдр SiSi_4). Пик при энергии $\approx 26,5$ эВ соответствует кремниевой подложке (тетраэдру SiSi_4). Расщепление этого пика обусловлено спин-дублетным взаимодействием. Пик Si^{4+} при 23 эВ соответствует стехиометрическому SiO_2 , тетраэдру SiO_4 . Три пика Si^{3+} , Si^{2+} и Si^{1+} при промежуточных энергиях соответствуют наличию субоксидов SiO_x на границе Si/SiO_2 : тетраэдров SiO_3Si , $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Si}$ и Si_3OSi соответственно. Эти прямые эксперименты однозначно указывают на наличие избыточного кремния в оксиде вблизи границы с кремнием. Это означает, что плёнка оксида обогащена избыточным кремнием, который, как будет обсуждаться далее, может выступать в виде ловушек для дырок. Наличие ловушек в оксиде может приводить к захвату дырок (накоплению положительного заряда), сдвигу

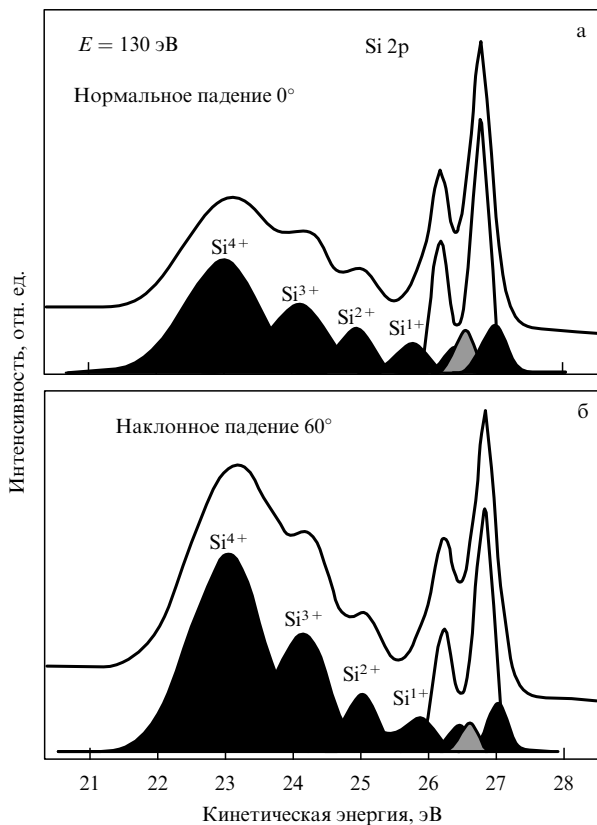


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры Si 2p-атомного уровня в структуре Si/SiO₂ с толщиной оксида 6 Å при углах падения возбуждающего излучения 0° и 60°. Энергия кванта возбуждающего излучения 130 эВ.

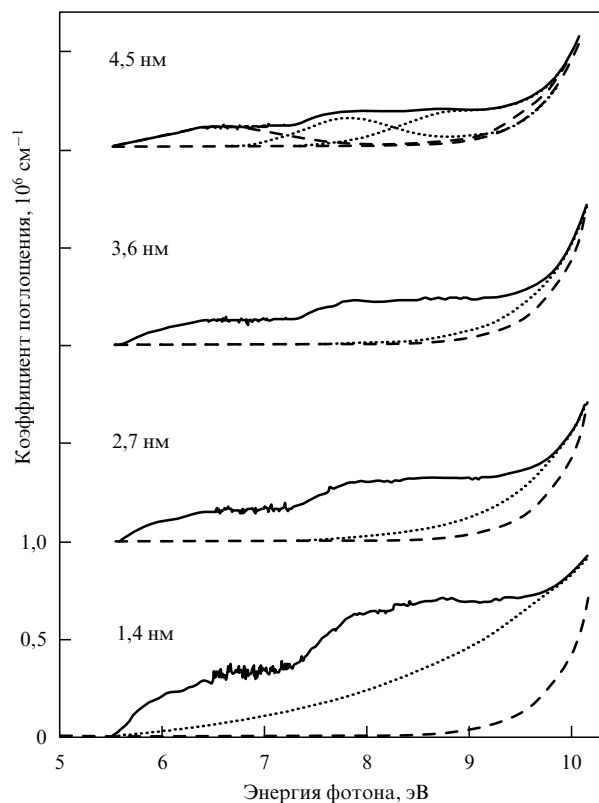


Рис. 9. Спектры оптического поглощения термического оксида толщиной 14–45 Å на кремнии. Штриховая линия — плавленый кварц, пунктирная линия — экспоненциальный хвост.

порогового напряжения полевого транзистора и его деградации.

Независимое доказательство существования избыточного кремния в виде связей $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$ (вакансия кислорода) и дефектов $O_3 \equiv Si-Si-Si \equiv O_3$ (дивакансия кислорода) в термическом оксиде толщиной 14–45 Å на кремнии было получено в экспериментах по оптическому поглощению с использованием синхротронного излучения [23]. Известно, что $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$ связь в SiO₂ имеет линию поглощения при 7,6 эВ, а дивакансия — при 6,5 эВ [24–28]. Доказательные экспериментальные результаты были получены в [28]. На рисунке 9 представлены спектры оптического поглощения тонкого оксида на кремнии, полученные из спектров отражения [23]. Поглощение при 6,5 эВ обусловлено дефектом Si–Si–Si, а поглощение при 7,6 эВ связано с дефектом Si–Si. Концентрация Si–Si дефектов составляет $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, концентрация Si–Si–Si дефектов $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

3. Граница раздела Si/SiO_xN_y

В настоящее время термический оксид SiO₂ в МДП-приборах заменяется на оксинитрид кремния SiO_xN_y. Преимуществом оксинитрида по сравнению с диоксидом кремния является более высокая диэлектрическая проницаемость, блокирование диффузии бора из поликремниевого затвора, более высокая надёжность, связанная с высокой стойкостью по отношению к образованию поверхностных состояний и положительного заряда в диэлектрике. Оксинитрид получают путём окисления кремния в NO, N₂O или отжигом термического SiO₂ в

NO, N₂O, NH₃ [4]. В работе [29] исследовалось строение оксинитрида кремния SiO_xN_y, полученного азотированием термического SiO₂ в аммиаке NH₃ при 1000 °C (рис. 10). Химический сдвиг и форма Si 2p-уровня качественно свидетельствуют о том, что строение такого оксинитрида описывается моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding) [16]. Это означает, что оксинитрид состоит из пяти видов тетраэдров: SiO₄, SiO₃N, SiO₂N₂, SiON₃ и SiN₄, функция распределения которых дается биномиальным распределением [16]. Строение оксинитрида кремния описывается законом Мотта, согласно которому каждый атом кремния коор-

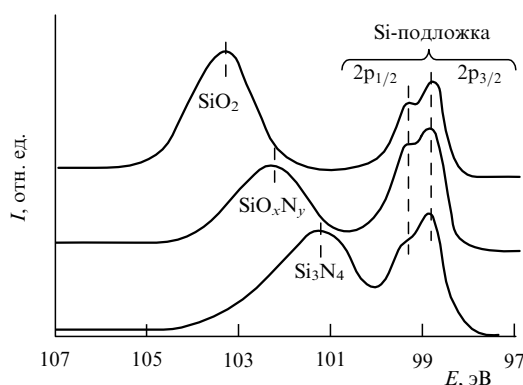


Рис. 10. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p-уровня в структурах Si/SiO₂, Si/Si₃N₄ и Si/SiO_xN_y, полученных азотированием в аммиаке.

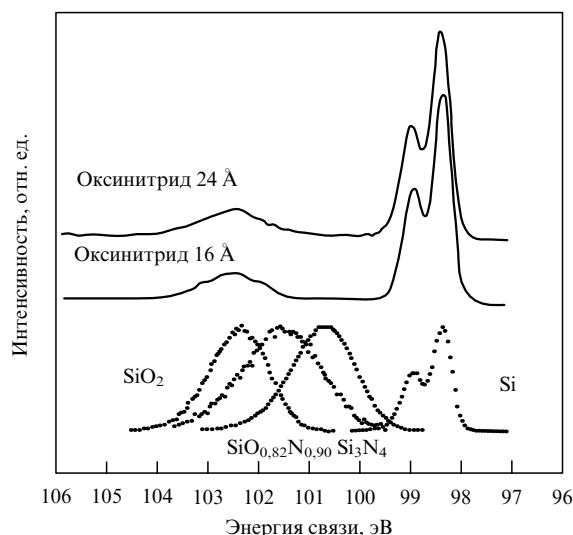


Рис. 11. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p-уровня в структурах $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$, полученных окислением Si в закиси азота N_2O .

динирован четырьмя атомами азота и/или кислорода, каждый атом кислорода координирован двумя атомами кремния, а каждый атом азота — тремя атомами кремния.

Иная ситуация наблюдается в оксинитриде, полученном окислением кремния в N_2O [30]. Фотоэлектронная спектроскопия Si 2p-уровней в таком оксинитриде свидетельствует о том, что оксинитрид близок по химическому составу к SiO_2 (рис. 11) [30]. На рисунке 11 Si 2p-пик при энергии 98,5 эВ соответствует кремниевой подложке, а положение пика при энергии 102,5 эВ совпадает с положением пика в SiO_2 . В то же время пики, соответствующие оксинитриду $\text{SiO}_{0,82}\text{N}_{0,90}$ и нитриду Si_3N_4 , сдвинуты в направлении меньших энергий. Диэлектрик, полученный окислением Si в N_2O , не является чистым SiO_2 . Об этом свидетельствуют фотоэлектронные

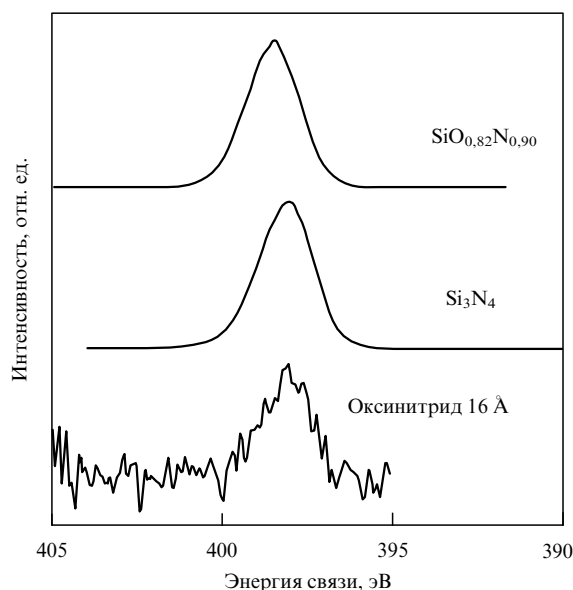


Рис. 12. Рентгеновские фотоэлектронные спектры N 1s-уровня структуры $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$, полученной окислением Si в N_2O .

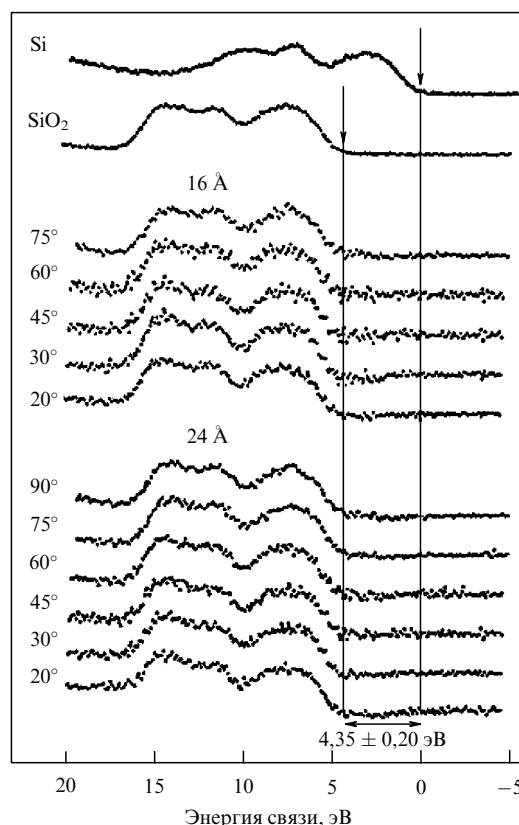
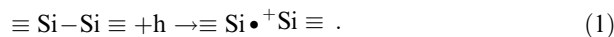


Рис. 13. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны структуры $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$, полученной окислением Si в N_2O .

спектры N 1s-уровней на рис. 12 [30]. В оксинитриде толщиной 16 Å имеется слабый сигнал, указывающий на наличие азота в оксинитриде. Большой интерес представляет величина барьера для дырок на границе кремний/оксинитрид. На рисунке 13 представлены фотоэлектронные спектры валентной зоны структур $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$, полученных окислением Si в N_2O , для оксинитрида двух толщин: 16 и 24 Å [30]. Спектры оксинитрида получены путём вычитания спектров кремниевой подложки. Видно, что фотоэлектронные спектры оксинитрида похожи на спектры валентной зоны SiO_2 . Энергетический барьер на границе кремния с оксинитридом составляет $4,35 \pm 0,20$ эВ. Такое же значение дырочного барьера получено ранее для границы Si/SiO₂ [31–33]. Методом измерения инжекции электронов из кремния в оксинитрид кремния по механизму Фаулера–Нордгейма в [30] была оценена величина барьера для электронов (рис. 14), которая составила 2,9 эВ, что соответствует величине, определённой аналогичным методом для границы Si/SiO₂ [34]. Данная величина меньше значения барьера 3,15 эВ, полученного методом внутренней фотоэмиссии [35]. Это расхождение объясняется квантованием электронного спектра в кремнии на границе Si/SiO₂ [34].

Известно, что накопление положительного заряда в структуре Si/SiO₂ осуществляется за счёт захвата дырок на Si–Si дефекты в SiO₂ по реакции [36]



Захват дырок на нейтральный диамагнитный Si–Si дефект приводит к образованию положительно заряжен-

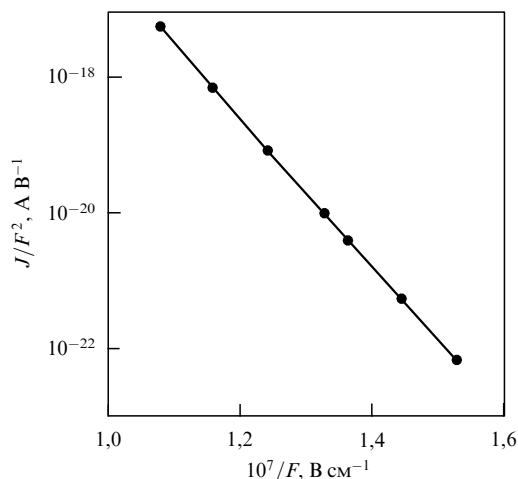
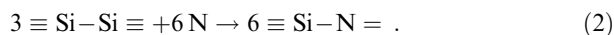


Рис. 14. Вольт-амперная характеристика структуры Si/SiO_xN_y/Al, измеренная при комнатной температуре.

ного парамагнитного E'-центра $\equiv \text{Si} \cdot^+ \text{Si} \equiv$ [37]. Более высокая стойкость оксинитрида кремния по отношению к накоплению положительного заряда была объяснена на основе правила Мотта [38]. Взаимодействие азота с Si-Si дефектами при росте оксинитрида приводит к разрыву Si-Si связей и образованию электрически нейтральных Si-N связей по реакции



Сравнение фотоэлектронных Si 2p-спектров границы Si/SiO₂, измеренных с помощью синхротронного излучения после окисления и после отжига в N₂O, указывает на то, что концентрация Si-Si связей после отжига уменьшается [39]. Этот результат экспериментально свидетельствует в пользу того, что согласно реакции (2)

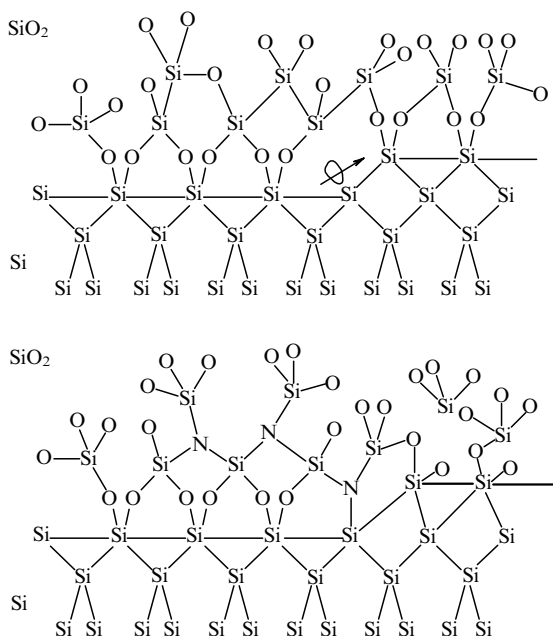
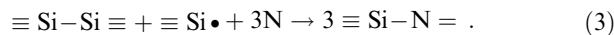


Рис. 15. Удаление P_b-центров на границе Si/SiO₂ при взаимодействии с атомом азота.

Si-Si связи переходят в Si-N связи за счёт взаимодействия с азотом.

Уменьшение плотности поверхностных состояний $\equiv \text{Si} \cdot$ на границе Si/SiO_xN_y также связано с образованием Si-N связей по реакции (рис. 15) [30]



4. Граница раздела Si₃N₄/SiO₂

Нитрид кремния Si₃N₄ является вторым после SiO₂ ключевым диэлектриком в кремниевых приборах. В настоящее время двойной (оксид/нитрид) или тройной (оксид/нитрид/оксид) диэлектрик используется в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе оперативных запоминающих устройств, а также рассматривается как альтернатива SiO₂ в качестве подзатворного диэлектрика. В связи с этим большой интерес представляет строение границы раздела Si₃N₄/SiO₂. Оксид кремния на Si₃N₄ получают специально термическим окислением, либо он вырастает как "естественный оксид". Оказалось, что на границе SiO₂/Si₃N₄ образуется избыточный, сверхстехиометрический кремний. Существование избыточного кремния доказано с помощью экспериментов по эллипсометрии и исследованию спектров характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

Методом эллипсометрии исследовалась структура Si/SiO₂/Si₃N₄/SiO₂ [40, 41]. Нижний оксид толщиной 60 Å получался термическим окислением кремния. Слой Si₃N₄ толщиной 400 Å осаждался пиролизом смеси SiCl₄ и NH₃. Верхний оксид на нитриде получался термическим окислением при 900 °C во влажном кислороде (влажный оксид) либо вырастал на поверхности нитрида при комнатной температуре (естественный оксид). Эллипсометрические измерения осуществлялись на длине волны 632,8 нм. Для получения показателя преломления отдельных слоёв производилось послойное стравливание. Значения показателя преломления нитрида кремния лежат в диапазоне 1,85–2,0 (рис. 16) [40, 41]. В то же время на границе нитрид кремния/верхний

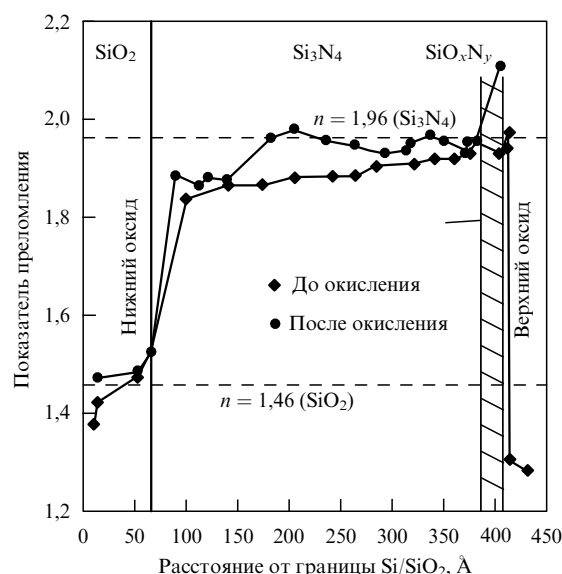


Рис. 16. Распределение показателя преломления в ОНО-структуре Si/SiO₂/Si₃N₄/SiO₂.

термический оксид показатель преломления переходного слоя составляет величину 2,1, что характерно для нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием [16].

В экспериментах по исследованию ХПЭЭ на образце направляется монохроматический пучок электронов. Подавляющая часть электронов упруго отражается от образца ("упругий" пик). В спектре отражённых электронов наблюдаются также пики неупруго отражённых электронов. Эти пики обусловлены электронами, потерявшими энергию на межзонных переходах (из валентной зоны в зону проводимости) и возбуждении плазменных колебаний (плазмонов). Энергия объёмных плазмонов $\hbar\omega_b$ даётся выражением

$$(\hbar\omega_b)^2 = 4\pi\hbar^2 e^2 \frac{N_v}{m^*}. \quad (4)$$

Здесь m^* — эффективная масса электронов. Плотность валентных электронов N_v даётся выражением

$$N_v = N_A \rho \frac{n_{\text{Si}} + (4/3)n_{\text{N}}}{A_{\text{Si}} + (4/3)A_{\text{N}}}. \quad (5)$$

Здесь ρ — плотность Si_3N_4 , N_A — число Авогадро, A_{Si} и A_{N} — атомный вес кремния и азота соответственно, n_{Si} и n_{N} — число валентных электронов атомов кремния и азота, принимающих участие в плазменных колебаниях. Поскольку плотность валентных электронов N_v в Si_3N_4 , SiO_2 и Si разная, энергии плазмонов в этих материалах отличаются. Глубина выхода электронов в твёрдом теле зависит от энергии. Так, глубина выхода электронов из SiO_2 с энергией ~ 3000 эВ составляет ≈ 35 Å, а глубина выхода электронов с энергией ~ 100 эВ составляет ≈ 5 Å. Таким образом, уменьшение энергии электронов приводит к уменьшению толщины анализируемого слоя. Это явление позволяет путём уменьшения энергии электронов получать информацию об энергии плазмонов и, следовательно, о химическом составе анализируемого слоя по глубине. На вставке рис. 17 показана схема эксперимента по плазменной спектроскопии границы $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [40]. Оксид на поверхности Si_3N_4 стравли-

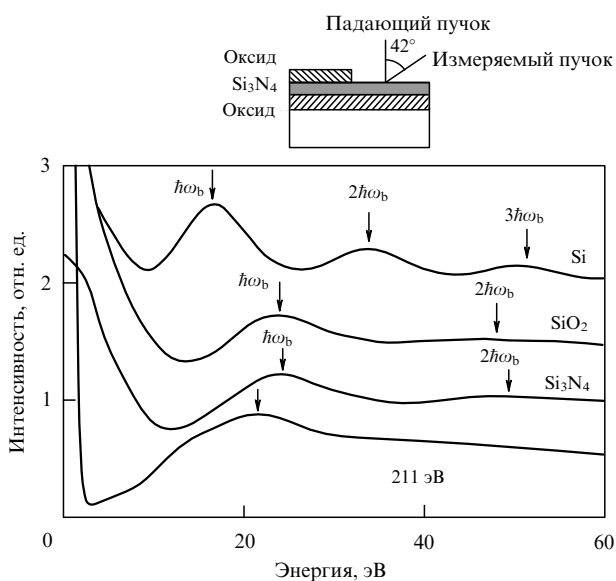


Рис. 17. Плазменные потери в Si, SiO_2 и Si_3N_4 . На вставке показана схема эксперимента по плазменной спектроскопии границы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.

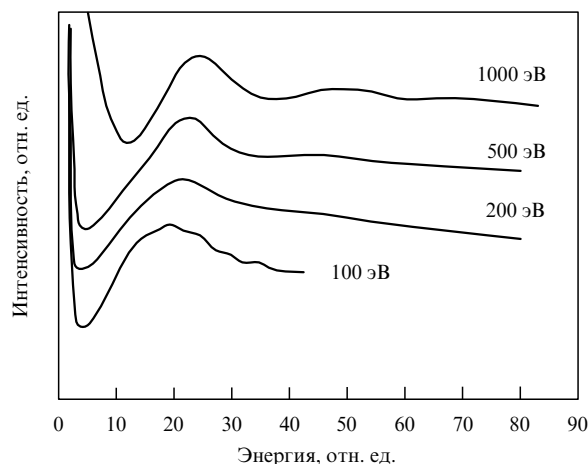


Рис. 18. Плазмоны на границе $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ при различных энергиях падающего пучка электронов.

вался. Электронный пучок направлен нормально к поверхности. Рассеянные электроны анализировались под углом 42° . На рисунке 17 представлены результаты эксперимента: зависимость интенсивности пучка рассеянных электронов от энергии для Si, SiO_2 , Si_3N_4 и границы $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Энергия плазмонов равна 17,0 эВ в Si, 22,0 эВ в SiO_2 и 24 эВ в Si_3N_4 . Точность определения энергии плазмонов составляет $\pm 0,3$ эВ. Энергия плазмонов в Si, SiO_2 и Si_3N_4 определялась при энергии электронов 3000 эВ в условиях, когда анализируются объёмные свойства твёрдого тела. На рисунке 17 представлены также результаты эксперимента по измерению энергии плазмона на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ при энергии пучка 211 эВ. Энергия плазмона составляет 21 эВ. На рисунке 18 представлены результаты эксперимента по плазменной спектроскопии границы раздела $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ для различных энергий электронного пучка. Уменьшение энергии электронов от 1000 до 100 эВ сопровождается уменьшением энергии плазмона. Вторая производная от спектра ХПЭЭ для границы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{влажный оксид}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{естественный оксид}$ представлена на рис. 19 [18]. Энергия плазмона на границе $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{влажный оксид}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{естественный оксид}$ составляет соответственно 21,0 и 20,3 эВ.

Плазменные потери в нитриде SiN_x , обогащённом кремнием, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии, представлены на рис. 20. В нестехиометрическом нитриде кремния, обогащённом кремнием ($\text{SiN}_{x<4/3}$), энергия плазмона уменьшается от 24 эВ в Si_3N_4 до 17 эВ в Si. Соотношение между плотностью валентных электронов и концентрацией кремния в SiN_x даётся выражением

$$N_v = \rho \frac{n_{\text{Si}} + x n_{\text{N}}}{A_{\text{Si}} + x A_{\text{N}}} N_A. \quad (6)$$

Здесь ρ — плотность SiN_x , величина $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ (параметр, характеризующий состав SiN_x). Атомная плотность SiN_x уменьшается от $\rho = 3,0$ г см^{-3} в Si_3N_4 до 2,33 г см^{-3} в Si [42]. С помощью уравнений (4)–(6) можно объяснить уменьшение энергии плазмона в SiN_x при увеличении содержания избыточного кремния. Подобно SiN_x , в SiO_x энергия плазмона также уменьшается при обогащении кремнием [19]. Уменьшение энергии плазмона при обогащении SiN_x и SiO_x избы-

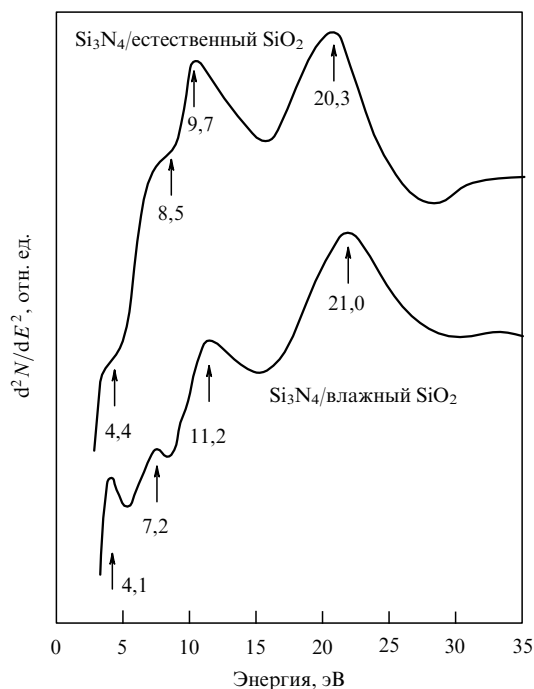


Рис. 19. Вторая производная от спектра потерь энергии электронов на границе $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.

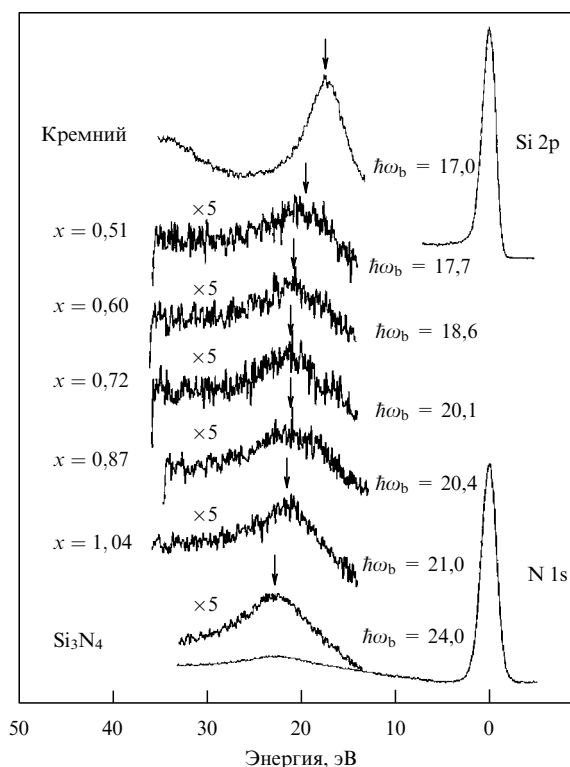
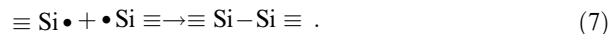


Рис. 20. Плазменные потери в SiN_x , полученные методом фотоэлектронной спектроскопии.

точным кремнием связано с увеличением концентрации Si–Si связей. Таким образом, заниженная энергия плазмона на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ связана с образованием избыточного, сверхстехиометрического кремния. Методом оже-спектроскопии в [18] было установлено, что на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ образуется оксинитрид кремния, обогащённый кремнием.

Образование избыточного кремния (Si–Si связей) на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ объясняется согласно правилу Мотта заменой атома азота на атом кислорода при окислении Si_3N_4 [38]. Поскольку атом азота в Si_3N_4 координирован тремя атомами кремния, а атом кислорода в SiO_2 двумя атомами кремния, замена атома азота на атом кремния приводит к образованию Si–Si связей согласно реакции



Образование Si–Si связей на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ подтверждается экспериментами по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) [43]. На границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ наблюдался сигнал ЭПР, обусловленный положительно заряженной Si–Si связью (E' -центр). Экспериментально установлено, что на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ накапливаются избыточный отрицательный (электроны) и положительный (дырки) заряды [43]. Избыточный положительный заряд накапливается по реакции (1). Это означает, что Si–Si связи, или, в общем случае, избыточный кремний являются в нитриде кремния и ОНО-структурах ловушками для электронов и дырок.

5. Заключение

В настоящем обзоре обобщены современные представления об атомном строении границ раздела кремний/диэлектрик (Si/SiO_2 , $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$) и диэлектрик/диэлектрик ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$), которые определяют работу кремниевых МДП-приборов. В последнее время существенный прогресс в понимании структуры этих границ достигнут благодаря применению методов высокоразрешающей фотоэлектронной спектроскопии, в частности, с использованием синхротронного излучения, электронной спектроскопии и квантово-химических расчётов.

На сегодняшний день граница Si/SiO_2 является наиболее изученной границей раздела твёрдых тел. На основе экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения достоверно установлено, что вблизи границы раздела в оксиде существует избыточный, сверхстехиометрический кремний. С этим избыточным кремнием (в виде Si–Si связей) связаны ловушки для дырок, которые определяют надёжность кремниевых приборов.

Экспериментально наблюдаемое увеличение показателя преломления термического оксида на кремнии с уменьшением его толщины объясняется на основе предположения о том, что этот эффект обусловлен изменением числа Si–O связей в замкнутом кольце по толщине SiO_2 . Остаётся открытым вопрос о том, можно ли уменьшение показателя преломления оксида при увеличении его толщины объяснить наличием избыточного кремния.

Азотирование термического оксида за счёт взаимодействия азота с избыточным кремнием приводит к удалению кремний-кремниевых связей. Этот эффект используется для уменьшения концентрации дырочных ловушек в диэлектрике.

Установлено, что заряд в ОНО-структуре локализуется преимущественно на границе $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Ловушки на границе $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ответственны за эффект памяти в структурах металл/оксид/нитрид/оксид/полупроводник, которые используются для разработки тера-

битной флэш-памяти на кремнии. Имеющиеся данные позволяют сделать вывод о том, что за локализацию электронов и дырок в МОНОП-структурах отвечает избыточный, сверхстехиометрический кремний в виде Si–Si связей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16621а и интеграционного проекта № 70 СО РАН.

Список литературы

1. Гриценко В А *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах* (Новосибирск: Наука, 1993)
2. Gritsenko V A "Electronic structure and optical properties of silicon nitride", in *Silicon Nitride in Electronics* (Ed. A V Rzhzanov) (Amsterdam: Elsevier, 1988)
3. Lowenstam H A, Weiner S *On Biomineralization* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1989)
4. Green M L et al. *J. Appl. Phys.* **90** 2057 (2001)
5. Gritsenko V A et al. *Solid-State Electron.* **47** 1651 (2003)
6. Lee C-H, Park K-C, Kim K. *Appl. Phys. Lett.* **87** 073510 (2005)
7. Kingon A I, Maria J-P, Streiffer S K. *Nature* **406** 1032 (2000)
8. Robertson J. *Rep. Prog. Phys.* **69** 327 (2006)
9. Mishima T D, Lenahan P M, Weber W. *Appl. Phys. Lett.* **76** 3771 (2000)
10. Albohn J et al. *J. Appl. Phys.* **88** 842 (2000)
11. Stesmans A, Van Gorp G. *Phys. Rev. B* **52** 8904 (1995)
12. Irene E A. *Solid-State Electron.* **45** 1207 (2001)
13. Gonon N et al. *J. Appl. Phys.* **76** 5242 (1994)
14. Ayupov B M, Gritsenko V A, Wong H, Kim C W. *J. Electrochem. Soc.* **153** F277 (2006)
15. Grunthaner F J et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 1683 (1979)
16. Гриценко В А *УФН* **178** 727 (2008) [Gritsenko V A *Phys. Usp.* **51** 699 (2008)]
17. Fukuda H, Yasuda M, Iwabuchi T. *Appl. Phys. Lett.* **61** 693 (1992)
18. Gritsenko V A et al. *J. Appl. Phys.* **86** 3234 (1999)
19. Bell F G, Ley L. *Phys. Rev. B* **37** 8383 (1988)
20. Queeney K T et al. *J. Appl. Phys.* **87** 1322 (2000)
21. Himpsel F J et al. *Phys. Rev. B* **38** 6084 (1988)
22. Oh J H et al. *Phys. Rev. B* **63** 205310 (2001)
23. Terada N et al. *Phys. Rev. B* **46** 2312 (1992)
24. Skuja L J. *Non-Crystal. Solids* **239** 16 (1998)
25. Pacchioni G, Ieranò G. *Phys. Rev. Lett.* **79** 753 (1997)
26. Pacchioni G, Ieranò G. *Phys. Rev. B* **56** 7304 (1997)
27. Raghavachari K, Ricci D, Pacchioni G. *J. Chem. Phys.* **116** 825 (2002)
28. Hosono H et al. *Phys. Rev. B* **44** 12043 (1991)
29. Vasquez R P et al. *Appl. Phys. Lett.* **44** 969 (1984)
30. Gritsenko V A et al. *J. Vac. Sci. Tech. B* **21** 241 (2003)
31. Alay J L, Hirose M J. *Appl. Phys.* **81** 1606 (1997)
32. Okhonin S et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 842 (1999)
33. Demkov A A, Sankey O F. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2038 (1999)
34. Weinberg Z A. *Solid-State Electron.* **20** 11 (1977)
35. Гриценко В А, Могильников К П, Ржанов А В *Письма в ЖЭТФ* **27** 400 (1978) [Gritsenko V A, Mogil'nikov K P, Rzhzanov A V *JETP Lett.* **27** 375 (1978)]
36. Witham H S, Lenahan P M. *Appl. Phys. Lett.* **51** 1007 (1987)
37. Pacchioni G, Ieranò G, Márquez A M. *Phys. Rev. Lett.* **81** 377 (1998)
38. Gritsenko V A et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1054 (1998)
39. Lu Z H et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 2836 (1995)
40. Gritsenko V A et al. *J. Electrochem. Soc.* **146** 780 (1999)
41. Roizin Ya, Gritsenko V "ONO structures in modern microelectronics: material science, characterization and application", in *Dielectric Films for Advanced Microelectronics* (Eds M Baklanov, M Green, K Maex) (Chichester: John Wiley & Sons, 2007)
42. Болотин В П и др. *ДАН СССР* **310** 114 (1990)
43. Chaiyasena I A, Lenahan P M, Dunn G J. *J. Appl. Phys.* **72** 820 (1992)

Structure of silicon/oxide and nitride/oxide interfaces

V.A. Gritsenko

*Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
prosp. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. (7-383) 333-38 64
E-mail: grits@isp.nsc.ru*

Silicon/dielectric (Si/SiO₂, Si/SiO_xN_y) and dielectric/dielectric (Si₃N₄/SiO₂) interfaces that are at the heart of modern silicon technology are reviewed for what is currently known about their electronic structure.

PACS numbers: **61.43.-j**, 61.66.Fn, 68.35.Dv, 71.55.Jv

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200909a.0921

Bibliography — 43 references

Received 21 October 2008, revised 17 April 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (9) 921–930 (2009)

Physics–Uspekhi **52** (9) (2009)