

УДК 621.315.592

С.П. Новосядлий, П.І. Мельник

## Вуглець у кристалічній ґратці монокремнію

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Проведені дослідження впливу ізоконцентраційної домішки вуглецю в монокристалічному кремнії на електрофізичні параметри структур ВІС. Показано, що ізовалентна домішка вуглецю відіграє позитивну роль як в оксидувально-дифузійних процесах, так і при формуванні внутрішнього вуглецевого гетера та іонній багатозарядній імплантації.

**Ключові слова:** ізоконцентраційна домішка, міжфазна межа, термопара, багатозарядна імплантація, преципітація кисню.

*Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 03.06.2002*

При формуванні структур ВІС використовують монокристалічний кремній. Проте в мікроелектроніці кремній в чистому монокристалічному виді не використовується, бо в основі приладних структур лежить р-п-перехід або границя між областями кремнію двох типів провідності з різною ступенню легування. Тому для вирощування легованих домішками монокристалів кремнію використовують тигельний метод Чохральського (Ч) і безтигельної зонної плавки (ЗП) або плаваючої зони.

Якість монокристалічного кремнію, що використовується для мікроелектроніки, визначається концентраціями легуючих і фонових домішок. До легуючих відносять одну або декілька домішок (Р, В, As, Sb, Al, Ge, Zn), а до фонових домішок – кисень і вуглець. До переваг методу Чохральського перед зонною плавкою слід віднести: можливість вирощування зливків великого діаметру і довжини, легування його із розплаву необхідними домішками для отримання заданого питомого опору та можливість управління вмістом фонових домішок кисню і вуглецю. Проте метод (Ч) має недолік, який полягає в тому, що фонові домішки кисню і вуглецю складають великі межі: для  $O_2 - 7 \cdot 10^{16} \div 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; для  $C - 1 \cdot 10^{16} \div 80 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Такі фонові домішки кисню і вуглецю називають ще ізоконцентраційними [1,2].

Вплив ізоконцентраційної домішки кисню в Si-пластинах (Ч) на електрофізичні параметри структур ВІС досліджені досить широко, а саме в процесах [3,4,5]:

- при формуванні внутрішнього кисневого гетера дво- або тристадійним термічним відпалом-дифузєю;
- високоякісного тонкого затворного оксидування в різному середовищі та широкому діапазоні температур;
- багатозарядній високоенергетичній імплантації іонів;
- формування оксидних і дифузійних функціональних шарів приладних структур;
- плазмового формування зовнішнього оксині-

тридного гетера магнетронним розпиленням кремнієвої мішені із заданим вмістом кисневої домішки.

В протилежність ізоконцентраційній домішці кисню, яка є міжвузловою домішкою і досить дослідженою, фонові домішки вуглецю стосовно впливу на електрофізичні параметри структур ВІС досліджена досить слабо, на що вказують недостатньо аргументовані публікації [2]. Дана робота і направлена на усунення цього пробілу. Нами проведені комплексні дослідження впливу ізоконцентраційної домішки вуглецю у монокремнії різного типу орієнтації і легування на електрофізичні параметри структур у різних технологічних процесах. Хоча вуглець по відношенню до кремнію є ізовалентною домішкою подібно до германію і олова, вплив його на процеси термічного та радіаційного дефектоутворення в кисневовмістимому монокремнії (Ч) та монокремнії (ЗП) є різним. Це визначається, в першу чергу, тим, що ковалентний радіус атома вуглецю  $R_C = 0,077 \text{ нм} \leq R_{Si} = 0,177 \text{ нм}$  ( $Ge = 0,122 \text{ нм}$ ,  $Sn = 0,40 \text{ нм}$ ). Тому така домішка в матриці кремнію створює локальні напруження розтягу, які виникають при наявності вуглецю, германію або олова.

Нами проведені дослідження впливу різних концентрацій ізовалентної домішки вуглецю на кінетику формування різних функціональних шарів структур ВІС і на зарядовий стан міжфазної межі Si-SiO<sub>2</sub> як в кремнієвих пластинах (Ч), так і (ЗП) та в кремнієвих епітаксійних структурах (КЕС).

Присутність ізоконцентраційної домішки кисню в монокремнії (Ч) призводить до утворення при  $T = 350-550 \text{ }^\circ\text{C}$  термодонорів, які змінюють його питомий опір і спричиняють температурну нестабільність електрофізичних параметрів структур ВІС. При детальному вивченні кінетики утворення термодонорів встановлено, що вони мають структуру SiO<sub>4</sub>. Виявилось, що швидкість генерації термодонорів пропорційна третій степені концентрації міжвузлового кисню, яка досягає свого максимального значення при  $T = 450 \text{ і } 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$(N_{TD})_{\max} = B[O_i]^m, \quad (1)$$

де  $1 < m < 4$  і визначається орієнтацією і середовищем відпалу.

Їм відповідають спектри оптичного поглинання на  $\nu = 470$  і  $495 \text{ см}^{-1}$ . Вплив термодонорів кисню, згенерованих при  $T = 350\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$  оцінювався по зарядовій нестабільності між фазної межі Si-SiO<sub>2</sub> по величині  $\Delta U_T$ ,  $\Delta U_{FB}$ , які складала при  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  2,5-3,0 і 0,5-0,7 В (для кремнію (Ч) КДБ-80 (100) і 3,2-4,0 та 0,6-0,9 В (для кремнію (Ч) КЕФ-4,5 (100) відповідно з різним вмістом кисню.

Нашими дослідженнями встановлено, що вуглець в монокристалічному кремнії веде себе зовсім інакше, ніж кисень. Генерація термодонорів із збільшенням концентрації вуглецю зменшується. В монокремнії КДБ-80 (100) з концентрацією кисню  $1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  з концентрацією вуглецю більше  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , як показали експерименти, термодонорів немає (на спектрах поглинання піки  $\nu = 470$  і  $495 \text{ см}^{-1}$  відсутні). Тобто, вуглець, здійснюючи анігіляцію термодонорів, забезпечує високу зарядову стабільність міжфазної межі Si-SiO<sub>2</sub>. Це підтвердили термопольові заміри  $\Delta U_T$ ,  $\Delta U_{FB}$  при  $T = +150 \text{ }^\circ\text{C}$ , коли  $\Delta U_T \leq 1,5 \text{ В}$ ,  $\Delta U_{FB} \leq 0,4 \text{ В}$ . Обробка експериментальних даних показала, що залежність максимальної концентрації термо-донорів для монокремнію (Ч) має вид:

$$(N_{TD})_{\max} = K([C_i] - [C_s])^n, \quad (2)$$

де  $n = 2\text{-}4$  в залежності від кристалографічної орієнтації пластин кремнію.

Обчислений коефіцієнт дифузії для вуглецю складає  $D_C = (4,7\text{-}5,2) \cdot 10^{-22} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  при  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  проти  $D_{O_2} = 4,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  (для  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Тобто, він на 3-4 порядки нижчий, ніж у кисню. Це забезпечує як високе значення пробивної напруги підзворного діелектрика  $\geq 6 \cdot 10^6 \text{ В/см}$  для малих товщин (менше 25 нм), так і високу стабільність міжфазної межі розділу Si-SiO<sub>2</sub>, яка оцінювалась нестабільністю порогової напруги і напруги плоских зон.

Таким чином, ізовалентна домішка вуглецю при концентраціях більших  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  відіграє дуже позитивну роль в термостабільності міжфазної межі Si-SiO<sub>2</sub>. Для формування SiO<sub>2</sub> використовувались як високотемпературні процеси оксидування в вологому і сухому кисні, так і процес низькотемпературного піролізу на установці "Ізотрон". При цьому слід відмітити, що вуглець добре гетерує водень з оксидної піролізної плівки, яка використовується як дифузійний бар'єр для міжшарової ізоляції і по зарядових властивостях не гірша термічної, сформованої в сухому кисні.

В рамках даної роботи вивчались також фізичні процеси, які відбуваються в структурах ВІС при імплантації іонів вуглецю (одно- і двозарядних) з використанням джерела у виді газоподібного CO<sub>2</sub>. В зв'язку з тим, що вуглець, як ізовалентна домішка в кремнії має дуже малий коефіцієнт дифузії, то її можна вводити локально в активні області тільки процесом іонного легування. Нами досліджувались

також процеси впливу іонної імплантації вуглецю в роздільні області і захований шар кремнієвих епітаксійних структур при формуванні біполярних високочастотних ІС на процеси автолегування і зміщення захованого  $n^+$ -шару і гетерування домішок з активних областей.

Завдяки дуже малому коефіцієнту дифузії присутність вуглецю в захованому  $n^+$ -шарі різко подавляє автолегування донорних домішок (As і Sb), аналогічно як і генерацію термодонорів кисню, а також вирівнює кристалографічні швидкості росту епітаксійного монокремнію, що усуває явище зміщення захованого  $n^+$ -шару. Імплантація іонів вуглецю проводилась в діапазоні енергій 50-10 кеВ і доз 1-500 мкКл/см<sup>2</sup> одно- і двозарядними іонами. Перевага двозарядних іонів полягає в тому, що при малому радіусі іонів його можна імплантувати на великій глибини, наприклад, в роздільні області біполярних та в кишені МОН-ІС ( $\geq 3 \text{ мкм}$ ). Гетеруюча ефективність вуглецю досягає максимального значення при дозі  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (60 мкКл/см<sup>2</sup>), що створює в імплантованих роздільних областях напруження розтягу, які ефективно гетерують домішки з активних зон транзисторів. Це підтвердилось зміною часу життя неосновних носіїв заряду на спеціальних тестових структурах, який збільшився з 50-150 нс до 5-30 мс. Даний метод дозволяє формувати локальні вертикальні гетерні області в монокремнії (ЗП) та КЕС.

Імплантація вуглецю в захований  $n^+$ -шар КЕС проводить аморфізацію поверхні Si-пластин і дозволяє збільшити концентрацію центрів зародження, зменшити їх розмір та коефіцієнт дифузії по поверхні і тим самим вирівнює кристалографічний ріст епітаксійної плівки монокремнію. Цей процес відкриває шлях локальній епітаксії для тривимірних ВІС.

Вуглець в Si-пластинках (Ч) відіграє ще одну позитивну роль. При його концентраціях  $\geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$  прискорюється процес активації домішок (В, Р, As, Sb) після їх іонного легування, на що вказує збільшення коефіцієнта активації з 0,56 до 0,85 для бору і з 0,68 до 0,92 для фосфору при  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , тобто вуглець прискорює процес переходу домішок із міжвузлового в вузлове положення. Це дозволяє знизити температуру активації з  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (для  $C \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) до температури  $\leq 650 \text{ }^\circ\text{C}$  і перейти на швидкий фотонний відпал з допомогою ксенонових чи галогенних ламп. Причому відмічено, що при концентрації кисню  $\geq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  процеси активації домішок В, Р, As, Sb сповільнюються, що зв'язано з тим, що кисень займає міжвузлове положення і знижує процес активації.

В зв'язку з тим, що вуглець займає вузлове положення в кристалічній ґратці монокремнію, він прискорює перехід атомів кремнію в міжвузлове положення. Тому наявність ізоконцентраційних домішок кисню і вуглецю в Si-пластинках (Ч) при іонній імплантації запобігає явищу каналювання домішок. Це підтверджує відсутність так званих "хвостів" на концентраційних профілях фосфору і

бору в кремнії, якщо  $N_{O_2} \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а  $N_C \geq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , і дозволяє іонне легування проводити без попереднього оксидування поверхні.

Нами також проводилось дослідження кінетики процесів оксидування і дифузії з участю ізоконцентраційних домішок вуглецю і кисню в кремнієві пластини (Ч) і (ЗП) [3]. Відмічена їх позитивна роль в збільшенні коефіцієнтів сегрегації для донорних і акцепторних домішок. Вивчаючи кінетику преципітації кисню в монокремнії (Ч) з різним вмістом ізовалентної домішки вуглецю, встановлено концентраційну залежність центрів гетерних преципітатів кисню:

$$N_c = A [O_i]^m, \quad (3)$$

де  $m = 4-10$  в залежності від температури відпалу і орієнтації кремнієвих пластин.

Але сам ріст центрів преципітації проходить при збільшенні концентрації ізовалентного вуглецю. Це свідчить про те, що атоми вуглецю стають центрами гетерогенної преципітації кисню, а саме прискорення преципітації кисню проходить із-за наявності комплексів С-О, які збільшують швидкість формування внутрішнього кисневого гетера у

виді  $[\text{SiO}]_x$ . Експерименти проводились на Si-пластинках (Ч) КДБ-80 (100) з вмістом вуглецю  $2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  і кисню  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При даних концентраціях кисню і вуглецю короблення Si-пластин не проходить, бо термічні напруження стиску, що зумовлює кисень, компенсуються термічними напруженнями розтягу вуглецю.

Таким чином, ізовалентна домішка вуглецю в монокремнії відіграє дуже позитивну роль як в оксидувально-дифузійних процесах, так і при формуванні внутрішнього кисневого гетера та іонній імплантації в структурах ВІС. Доцільно ввести в технічні умови на монокремній для ВІС гранично допустимі концентрації кисню і вуглецю, бо їх присутність знижує дефектоутворення при формуванні структур ВІС.

**С.П. Новосядлий** – кандидат технічних наук, професор кафедри радіофізики і електроніки;

**П.І. Мельник** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедрою радіофізики та електроніки.

- [1] R. Swoop, N. Kim, W. Lin. Testing for Oxygen Precipitation in Silicon Wafers // *Solid State Technology*, **3**, pp. 85-89 (1987)
- [2] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. Кислород в монокристаллах кремния // *Киев-Интерпресс ЛТД*, с. 240 (1997).
- [3] С.П. Новосядлий. Технология формирования высококачественных КЕС // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **3-4**, сс. 23-26 (1998).
- [4] С.П. Новосядлий. Модель внутрішнього гетера, сформованого преципітацією кисню в структурах ВІС // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Радіоелектроніка та телекомунікації*, **387**, сс. 116-122 (2000).
- [5] С.П. Новосядлий. Проблеми гетерування в системній технології мікроелектроніки // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія*, **2**, сс. 105-111 (1999).

S.P. Novosyadlyy, P.I. Melnyk

## The Carbon in Crystalline Lattice of Monosilicon

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000

Research of influence of impurity cleusity carbon alloy in silicon on electrophysics parameters of IC structures are perfomed. It is showed that isovalence carbon alloy has significant positive role as in oxidation-diffusion processes so in formation of inner carbon getter and ionic multicharge implantation.