

УДК 657.2: 336.645.3(043.3)

DOI 10.52928/2070-1624-2022-39-11-65-79

ЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМОВ АЗОТА В СТРУКТУРАХ Si-SiO₂

д-р физ.-мат. наук, проф. В. Б. ОДЖАЕВ, канд. физ.-мат. наук, доц. В. С. ПРОСОЛОВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. А. Н. ПЕТЛИЦКИЙ, канд. техн. наук, доц. Н. С. КОВАЛЬЧУК,
канд. физ.-мат. наук, доц. Я. А. СОЛОВЬЕВ, Д. В. ЖИГУЛИН, Д. В. ШЕСТОВСКИЙ
(ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск)

Исследованы методом времяпролетной масс-спектропии вторичных ионов подзатворные оксиды кремния, азотированные методом ионной имплантации (ИИ) либо высокотемпературным отжигом в атмосфере N₂. ИИ азота производилась энергией 40 кэВ дозами $2,5 \times 10^{14}$ и 1×10^{15} см⁻². Отжиг проводился при температуре 1200 °С в течение 2 ч либо при 1100 °С в течение 30 мин. Установлено, что на границе раздела Si-SiO₂ после проведения азотирования методом ИИ либо высокотемпературным отжигом наблюдается максимум с высокой концентрацией атомов азота. Показано, что после проведения ИИ азота дозой $2,5 \times 10^{14}$ см⁻² через защитный SiO₂ толщиной 23 нм и быстрой термообработки (БТО) при 1000 °С в течение 15 с на границе раздела Si-SiO₂ наблюдается основной максимум распределения азота (1×10^{19} см⁻³), что указывает на наличие концентрации насыщения границы раздела Si-SiO₂.

Предложена зарядовая одномерная модель Ферми для описания ускоренной диффузии атомов азота. Основным механизмом является диффузия междоузельных атомов, которая может протекать с предварительным вытеснением узловых атомов азота собственными атомами внедрения. Показано, что атомы азота могут выступать в качестве центров аннигиляции точечных дефектов в кристаллической решетке кремния.

Ключевые слова: азотирование, ионная имплантация, высокотемпературный отжиг, подзатворный оксид кремния, граница раздела Si-SiO₂, концентрация насыщения, диффузия азота.

Введение. Рост конкуренции на рынке электронных компонентов предъявляет все более высокие требования к эксплуатационным параметрам и надежности силовых МОП-транзисторов, ключевым элементом которых является подзатворный оксид кремния [1; 2]. Наличие структурных дефектов как на границе раздела Si-SiO₂, так и в оксиде кремния сопровождается образованием соответствующих им локализованных зарядовых центров, что оказывает негативное влияние на эксплуатационные параметры и надежность МОП-транзисторов [2; 3]. Азотирование тонких (7–12 нм) и ультратонких (2–5 нм) подзатворных оксидов кремния и их границы раздела с Si методами нитрирования в атмосфере с добавлением N₂O, NO либо NH₃ приводит к снижению концентрации зарядовых центров и увеличению электрической прочности [4; 5]. Недостатками применения таких процессов являются образование большого количества ловушек на границе раздела Si-SiO₂ из-за наличия атомов водорода (в случае азотирования NH₃), а также сложности при введении нужного количества атомов азота в оксид кремния из газовой фазы. Наиболее перспективным является азотирование SiO₂ затвора и его границы с кремнием методом ионной имплантации, которое обладает хорошей воспроизводимостью, а также возможностью прецизионного и локального введения заданного количества атомов азота. Ввиду низкой стоимости и широкого практического применения N₂ в высокотехнологичных отраслях производства также представляет интерес азотирование подзатворного SiO₂ силовых МОП-транзисторов в атмосфере N₂.

В [6] предположено, что увеличение заряда пробоя подзатворного оксида и снижение тока утечки затвора силовых ДМОП-транзисторов с диэлектриком затвора, азотированным методом ИИ, может быть обусловлено пассивацией дефектов на границе раздела Si-SiO₂ вследствие диффузии в эту область атомов азота. В результате на границе раздела происходит компенсация оборванных связей, образовавшихся из-за несоответствий кристаллических решеток Si и SiO₂, и формирование прочных ковалентных связей в кремниевых структурах с атомами азота. Широкое распространение получило легирование азотом кремния, получаемого методом бестигельной зонной плавки, с целью подавления ростовых микродефектов [7]. Однако невыясненными остаются механизмы диффузии атомов азота к границе раздела Si-SiO₂ и механизмы подавления остаточного дефектообразования с их участием. Это обуславливает актуальность проведения исследований локализации атомов азота в системе подзатворный SiO₂ – кремний.

Методика эксперимента. Пластины монокристаллического кремния ориентацией (100) *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением (ρ) 0,005 Ом×см либо 12 Ом×см с основной легирующей примесью бора применялись в качестве исходных образцов. В таблице приведены режимы технологических операций обработки исследуемых образцов. На пластинах изначально формировался SiO₂ толщиной 100 нм для ликвидации механически-нарушенного поверхностного слоя Si. Затем оксид кремния полностью удалялся

жидкостным травлением и производилась химическая очистка поверхности Si по методике [8], разработанной Radio Corporation of America (RCA).

Таблица. – Этапы обработки исследуемых образцов

| № образца | ρ , Ом·см | Толщина защитного SiO ₂ , нм | Доза ИИ азота с энергией 40 кэВ, см ⁻² | Температура БТО (длительность 15 с), °С | Снятие защитного SiO ₂ | Толщина подзатворного оксида, нм | Отжиг в атмосфере N ₂ с добавлением O ₂ | |
|-----------|----------------|---|---|---|-----------------------------------|----------------------------------|---|-------------------|
| | | | | | | | Температура, °С | Длительность, мин |
| 2 | 0,005 | 23 | $2,5 \cdot 10^{14}$ | 1000 | – | – | – | – |
| 3 | 0,005 | 23 | $2,5 \cdot 10^{14}$ | 1000 | + | 44 | – | – |
| 7 | 12 | – | – | – | + | 44 | 1200 | 120 |
| 8 | 12 | – | – | – | + | 44 | 1100 | 30 |
| 10 | 0,005 | 23 | $1,0 \cdot 10^{15}$ | 1000 | + | 44 | – | – |

Примечание. Номера образцов указаны в соответствии с их порядком при запуске в технологический процесс.

Для первой группы образцов (№ 2, 3, 10) защитный оксид кремния толщиной ~23 нм формировался методом пирогенного окисления при температуре 850 °С. Имплантация ионов азота энергией 40 кэВ дозами имплантации $2,5 \cdot 10^{14}$ см⁻² (образцы № 2 и 3) или $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² (образец № 10) проводилась через защитный SiO₂. После химической очистки методом RCA пластины отжигались быстрой термообработкой при температуре 1000 °С либо 1050 °С длительностью 15 с в атмосфере воздуха. Полное удаление защитного оксида кремния жидкостным травлением и проведение химической очистки поверхности Si методом RCA производилось для образцов № 2 и 10. Потом на поверхности данных образцов пирогенным окислением при температуре 850 °С выращивался оксид кремния толщиной ~44 нм.

Для второй группы образцов (№ 7 и 8) формировался термический оксид кремния толщиной ~44 нм методом пирогенного окисления при температуре 850 °С. Затем данные образцы подвергались высокотемпературному отжигу при 1200 °С в течение 2 ч либо при 1100 °С 30 мин, обе термообработки проводились в атмосфере N₂ с добавлением малого количества O₂.

Моделирование процесса ИИ производилось с применением средства аппаратного проектирования Sentaurus 2017 (Synopsys, США) методом Монте-Карло. Профили распределения концентрации примесей по глубине структуры диэлектрик – кремний определялись методом времяпролетной масс-спектропии вторичных ионов (time of flight secondary mass spectroscopy, TOF-SIMS) системой TOF.SIMS 5 (IONTOF, Германия) с чувствительностью $5 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{16}$ ат/см³. Травление образца производилось потоком ионов Cs величиной 100 нА, ускоряемых напряжением 2 кэВ. Измерение объемной концентрации примесей производилось в импульсном режиме с временем цикла 50–100 мкс. В качестве первичных применялись ионы Bi, ускоряемые напряжением 30 кэВ. Расположение границы раздела Si–SiO₂ определялось по профилю распределения концентрации изотопов кремния ³⁰Si.

Основная часть. В ходе проведения регистрации спектров методом TOF-SIMS наблюдалась низкая чувствительность метода к ионам азота, однако наблюдалась высокая чувствительность к отрицательно заряженным комплексам SiN⁻. На рисунке 1, а, б приведены профили распределения концентрации атомов азота в структурах Si–SiO₂ на промежуточном и завершающем этапах процесса азотирования методом ИИ дозой $2,5 \cdot 10^{14}$ см⁻². Также приведены профили распределения имплантированных атомов азота и постимплантационных собственных дефектов кристаллической решетки кремния.

Для образца № 2, имплантированного ионами азота дозой $2,5 \cdot 10^{14}$ см⁻², после проведения процесса БТО при температуре 1000 °С в течение 15 с (см. рисунок 1, а) наблюдается максимум концентрации атомов азота на границе раздела Si–SiO₂. Применение БТО после ИИ обусловлено необходимостью отжига постимплантационных дефектов в Si с целью последующего выращивания SiO₂ высокого качества на имплантированном кремнии. Наличие максимума распределения атомов азота с высокой концентрацией на границе раздела Si–SiO₂ после проведения БТО указывает на процессы ускоренной диффузии азота в направлении к границе раздела. Еще один максимум концентрации атомов азота, совпадающий с максимумом профиля распределения имплантированных атомов, наблюдался на глубине ~120 нм структуры Si–SiO₂. На основе анализа профилей распределения азота (см. рисунок 1, а) можно предположить наличие концентрации насыщения на границе раздела Si–SiO₂ (определяющейся структурой веществ этой границы раздела). Так, для образца № 2 на границе раздела Si–SiO₂ объемная концентрация атомов азота составляет $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

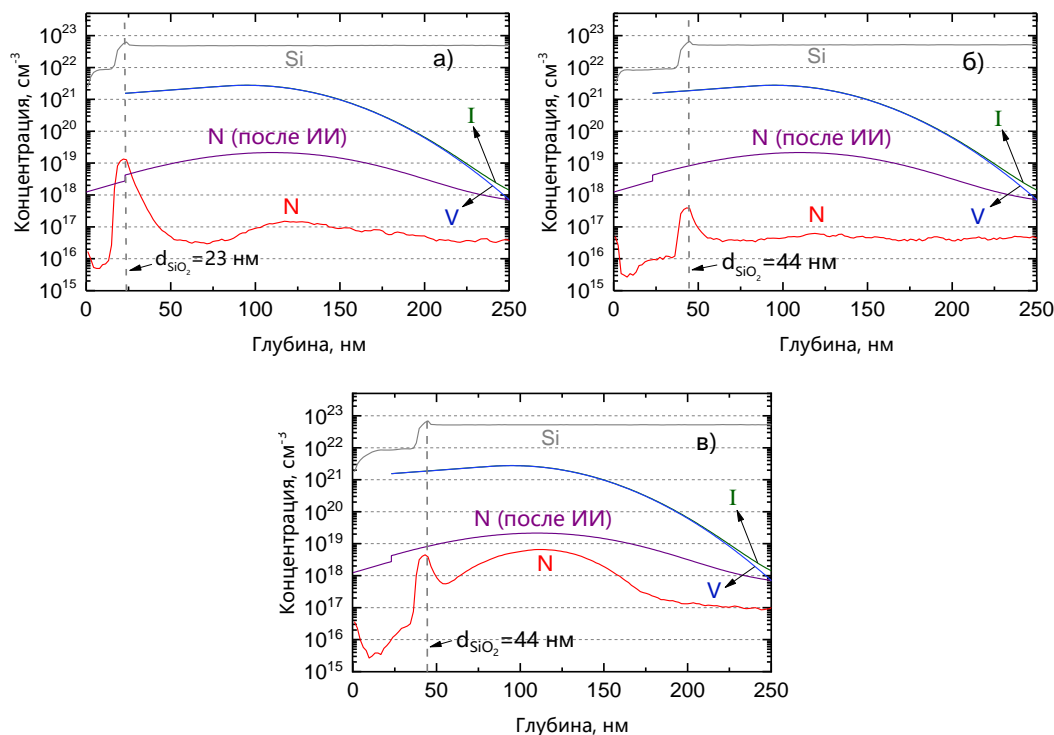


Рисунок 1. – Профили распределения концентрации атомов азота (N) в системе Si–SiO₂ для образцов № 2 (а), 3 (б), 10 (в) с азотированием системы методом ИИ (режимы получения образцов указаны в таблице). Профили распределения концентрации междуузлий (I), вакансий (V) и атомов азота (N после ИИ) получены путем моделирования ИИ системы Si–SiO₂

После снятия защитного SiO₂ и выращивания оксида кремния толщиной 44 нм наблюдается снижение концентрации азота в объеме исследуемой части структуры Si–SiO₂ вследствие удаления части атомов азота вместе с защитным оксидом кремния толщиной 23 нм (см. рисунок 1, б), а также вследствие испарения с поверхности кремния части атомов азота в процессе отжига при формировании SiO₂. Испарение атомов азота с поверхности Si в процессе термообработки, отмеченное ранее в работе [6], определяет снижение концентрации азота на границе раздела Si–SiO₂ и практически полную ликвидацию максимума на глубине ~120 нм. Из-за снижения общей концентрации атомов азота в объеме на границе раздела Si–SiO₂ концентрация насыщения не достигается.

Для образца № 10, имплантированного ионами азота дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, после БТО, снятия защитного оксида и формирования оксида кремния толщиной 44 нм (см. рисунок 1, в) наблюдается максимум распределения атомов азота также, как и для образцов № 2 и 3, на границе раздела Si–SiO₂. Однако объемная концентрация в максимуме на границе Si–SiO₂ составила $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, что в 2 раза меньше, чем для образца № 2. При этом для образца № 10 основной максимум с наибольшей концентрацией азота расположен в максимуме распределения имплантированных атомов. После проведения БТО при 1050 °C и выращивания оксида кремния максимум профиля азота не смещается в объем Si либо к границе раздела Si–SiO₂, что нехарактерно для примесных атомов в полупроводниках.

Распределение концентрации N на рисунке 1, в показывает, что большая часть атомов азота, находящихся на глубине проецированного пробега, не диффундирует при проведении термообработок. Это может быть связано со взаимодействием атомов азота с постимплантационными дефектами в Si, не отожженными в процессе БТО и при последующей термообработке. В данном случае реакционная поверхность сформировавшихся остаточных радиационных дефектов, образовавшихся при ИИ, будет превышать количество структурных несовершенств на границе раздела Si–SiO₂, вследствие чего большая часть атомов азота будет локализована в ионно-нарушенной области. В [9] показано, что при ИИ азота дозой $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в кремнии происходит образование сложных комплексов дефектов (в частности, дислокационных петель), которые впоследствии не отжигаются. Остаточные концентрации азота в объеме Si также обнаруживались в работе [10] после ИИ азота энергией 50 кэВ дозой $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и проведения термообработок при 1000 °C 1–2 ч. В рассматриваемых случаях атомы азота преимущественно взаимодействуют с находящимися вблизи структурными дефектами кремния и с меньшей вероятностью локализуются на границе раздела. Этот факт указывает на возможность образования ковалентных связей атомов азота с некомпенсированными связями размерных дефектов в кремнии, что является принципиально новым.

На рисунке 2 приведены профили распределения концентрации атомов азота в пластинах кремния с SiO_2 толщиной 44 нм после высокотемпературного отжига в атмосфере N_2 с добавлением малого количества кислорода. Наличие областей с постоянной концентрацией азота обусловлено особенностями регистрации комплексов SiN^- методом TOF-SIMS, концентрация азота в этих областях меньше предела обнаружения. После проведения термообработки для образцов № 7 и 8 наблюдается рост толщины оксида, однако, несмотря на движение границы раздела в объем кремния, происходит и движение максимума распределения азота и его локализация на границе раздела Si-SiO_2 , что подтверждает приведенные выше рассуждения. В процессе высокотемпературных обработок в атмосфере N_2 с добавлением небольшого количества O_2 при 1100–1200 °С реакция взаимодействия кремния с кислородом является приоритетной, параллельно протекает также реакция азотирования. Атомы азота, проникая в слой сформировавшегося структурированного оксида, не находят энергетически выгодного положения, достигая границы раздела, встраиваются в дефекты структуры переходного слоя Si-SiO_2 . Наличие несовершенств из-за несоответствий периодов решеток Si и SiO_2 позволяет атомам азота локализовываться на границе раздела.

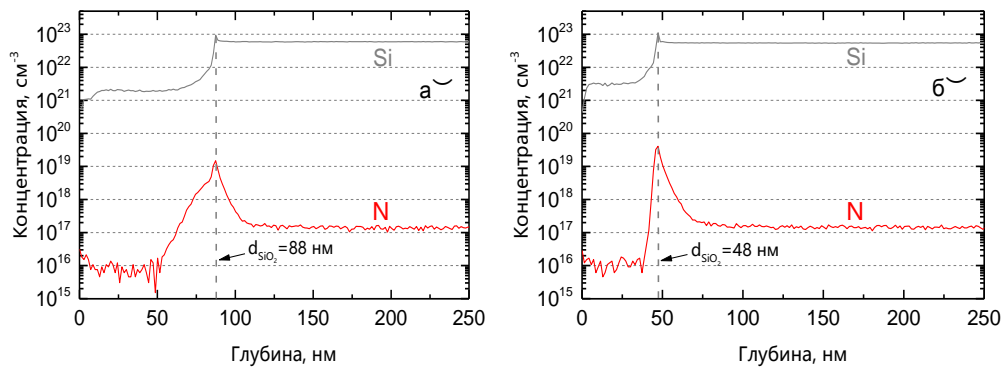


Рисунок 2. – Профили распределения концентрации атомов азота (N) в системе Si-SiO_2 для образцов № 7 (а), 8 (б) с азотированием оксида кремния высокотемпературным отжигом (режимы получения образцов указаны в таблице)

Рассмотрим процессы диффузии атомов азота и их локализации на границе раздела Si-SiO_2 на основе зарядовой одномерной модели Ферми. Процесс миграции атомов азота к границе раздела Si-SiO_2 можно представить как результат многочисленных реакций:



$$I + I \leftrightarrow \text{Clast}_{I_2}; \quad (12)$$

$$V + V \leftrightarrow \text{Clast}_{V_2}; \quad (13)$$

$$\text{Clast}_{I_n} + I \leftrightarrow \text{Clast}_{I_{n+1}} \rightarrow 3 \leq n + 1 \leq 4; \quad (14)$$

$$\text{Clast}_{I_n} + V \leftrightarrow \text{Clast}_{I_{n-1}} \rightarrow 2 \leq n \leq 4; \quad (15)$$

$$\text{Clast}_{I_2} + I_2 \leftrightarrow \text{Clast}_{I_4}; \quad (16)$$

$$\text{Clast}_{I_4} + V_2 \leftrightarrow \text{Clast}_{I_{n2}}; \quad (17)$$

$$\text{Clast}_{I_3} + V_2 \leftrightarrow I; \quad (18)$$

$$\text{Clast}_{I_4} + I \rightarrow \text{Clast}_{(311)}; \quad (19)$$

$$14I \leftrightarrow \text{Clast}_{(311)}; \quad (20)$$

$$7I_2 \leftrightarrow \text{Clast}_{(311)}; \quad (21)$$

$$\text{Clast}_{V_n} + V \leftrightarrow \text{Clast}_{V_{n+1}}, \quad n \geq 2; \quad (22)$$

$$\text{Clast}_{V_n} + V_2 \leftrightarrow \text{Clast}_{V_{n+2}}, \quad n \geq 2; \quad (23)$$

$$\text{Clast}_{V_n} + I_2 \leftrightarrow \text{Clast}_{V_{n-2}}, \quad n \geq 4; \quad (24)$$

$$\text{Clast}_{V_3} - V_2 \leftrightarrow V; \quad (25)$$

$$\text{Clast}_{I_4} + I_2 \rightarrow \text{Clast}_{(311)}, \quad (26)$$

где Ns^i – атом азота, находящийся в узле решетки (атом замещения);
 Ni^k – атом азота, находящийся в междоузельном положении (атом внедрения);
 NV – пара атома азота с вакансией;
 V^m – вакансия в кристаллической решетке кремния;
 I^j – собственный атом кремния, находящийся в междоузельном положении;
 V_2^l – дивакансия;
 I_2^p – комплекс дефектов, состоящий из двух междоузлий;
 Clast_{V_n} – вакансионные кластеры;
 Clast_{I_n} – кластеры (междоузлий),
 $\text{Clast}_{(311)}$ – $\{311\}$ дефект;
 $i, j, k, m, s, l, h, f, g, t, u, t, p$ – показатели зарядового состояния, $n \in N$.

В зависимости от положения уровня Ферми реагенты могут находиться в зарядовых состояниях $0, \pm 1, \pm 2$, маловероятным является наличие зарядов ± 3 и более [11; 12]. В кремнии атомы азота, точечные дефекты и их простейшие комплексы могут быть отрицательно заряженными, нейтральными и положительно заряженными [12]. Также при изменении положения уровня Ферми возможным является перезарядка реагентов и продуктов реакции (6)–(10). Для более сложных комплексов дефектов (кластеров) различные зарядовые состояния не приводятся ввиду отсутствия достаточной информации о постоянных кластеризации для них.

Рассмотрим процессы, протекающие на микроскопическом уровне, согласно уравнениям реакций более подробно. Один из подходов к описанию процессов микромодели предполагает рассмотрение диффузии атомов примеси как самостоятельно, так и совместно с собственными дефектами кристаллической решетки, и лежит в основе большинства программных средств моделирования технологических процессов. Вопрос о внесении большего вклада вакансий или междоузлий в скорость диффузии атомов азота может быть решен с применением анализа энергий активации вакансионного и междоузельного равновесных процессов.

Возможным является как образование (2), так и распад NV -комплексов (4). Однако образование NV -пар является затруднительным из-за высокого энергетического барьера реакции взаимодействия атома азота с вакансией (4,4 эВ) [13], что делает протекание реакции (2) маловероятным. Согласно [14] основным является междоузельный механизм диффузии азота, в основе которого лежит реакция вытеснения атома азота собственным атомом кремния в междоузельное положение. О высокой подвижности междоузельных атомов кремния и их способности взаимодействовать с примесями замещения, вытесняя их в междоузлия, говорится и в работах [15–17]. Так, в процессе термообработок атомы замещения, ковалентные радиусы которых отличаются от радиуса атома решетки, смещаются по механизму Воткинса из узлов решетки междоузельными атомами Si. Находясь в узлах кристаллической решетки, атомы азота в кремнии, вследствие существенной разницы радиусов и энергии связи N–Si существенно большей, чем между атомами Si [6], вызывают смещения ближних собственных узловых атомов к атомам азота внедрения. Возникающие таким образом деформационные напряжения изменяют параметр решетки и способствуют тому, что атомы азота, находящиеся в узлах кристаллической решетки, вытесняются междоузельными атомами Si, в результате чего образуются N_i . В работе [18] показано, что азот, находящийся в узлах в нейтральном зарядовом состоянии, при температуре 160 °С легко вытесняется в междоузельное положение. Исследования в [19; 20] показали, что диффузия атомов бора существенно подавляется в присутствии имплантированных атомов азота. С учетом того, что диффузия бора протекает по механизму связанной диффузии с образованием пар В–I, можно предположить, что часть междоузлий уже используется атомами азота для процессов парной диффузии, что затрудняет парную диффузию примесей бора. В соответствии с этим основным является механизм диффузии междоузельных атомов азота с высокой подвижностью с первоначальным протеканием реакции вытеснения (1). Атомы азота могут продолжить диффузию к границе раздела Si–SiO₂ по междоузельному каналу, но могут быть захвачены вакансией при их достаточном количестве (3). Реакции (3), (4) протекают с образованием замещающих атомов азота, которые сами по себе неподвижны.

Узловые атомы азота, взаимодействуя с междоузельными атомами кремния по механизму Воткинса (1) с последующим захватом N_i вакансией (3), являются катализаторами процесса ликвидации точечных дефектов, что позволяет уменьшить количество остаточных протяженных дефектов (действует механизм подавления остаточного дефектообразования атомами азота). Согласно данным, приведенным в [14], при дозах имплантации N менее 1×10^{13} см⁻² атомы азота находятся в междоузельном положении и не проявляют электрическую активность. Для доз имплантации от 3×10^{13} до 5×10^{14} см⁻² около 1% атомов азота находятся в узлах решетки кремния и образуют донорные уровни $0,017 \pm 0,002$ эВ в запрещенной зоне Si.

В настоящий момент исследования ИИ азота в кремнии с помощью методов ядерной физики и ИК-спектроскопии (доля узлового кремния – от 1% до 4%), касающиеся энергетического положения уровней узлового азота в запрещенной зоне кремния, разноречивы [15; 16]. Согласно [17; 18] в условиях равновесия атомы азота слабо растворяются в кремнии, но с возрастанием концентрации радиационных дефектов могут переходить в узлы кристаллической решетки. Так, например, при дозе ИИ 4×10^{14} см⁻² объемная концентрация атомов азота в узлах решетки составила 6×10^{18} см⁻³ при полной концентрации атомов азота 1×10^{19} см⁻³. Для дозы ИИ азота 4×10^{15} см⁻² концентрация узловых атомов азота составила 3×10^{19} см⁻³ при полной концентрации 1×10^{20} см⁻³. В соответствии с этим в нашем случае применение доз ИИ порядка 10^{14} см⁻² – 10^{15} см⁻² позволяет предположить, что часть атомов азота после процессов имплантации находится в узловом положении, находясь в котором они неподвижны, другая часть находится в междоузлиях. При проведении последующих термообработок атомы азота, находящиеся в междоузлиях, без реакции замещения могут сразу совершать длиннопробежную диффузию по междоузельному каналу.

Процессы ионной имплантации протекают с образованием вдоль трека внедряемых атомов комплексов дефектов, содержащих вакансии [21]. В процессе отжига вакансии образуют ди-, три-, квадровкакансии – небольшие кластеры (13, 22, 23). Такое же поведение характерно и для междоузлий (12, 14, 16, 19–21) [22]. Именно небольшие кластеры являются хранилищами доступных для кинетических процессов междоузлий и вакансий. Они легко распадаются при отжиге с высвобождением междоузлий, которые принимают участие в реакции вытеснения по Воткинсу [23]. В ионно-имплантированных слоях диффузия атомов азота будет ускоряться ввиду наличия большого количества неравновесных междоузельных атомов кремния. Возможно протекание следующих процессов: перезарядка (6–10), аннигиляция собственных точечных дефектов (5), а также аннигиляция дивакансий и комплексов из двух междоузлий (11), аннигиляция с участием противоположного типа дефектов, входящих в кластеры (15, 17, 18, 24).

Большая часть точечных постимплантационных дефектов отжигается в процессе термообработки. Энергия активации процесса ликвидации дефектов различна и определяется структурой дефектов. Возможно формирование остаточных протяженных или плоскостных дефектов (дислокационные петли, стержнеобразные дефекты (19, 20, 21, 26), которые остаются устойчивыми к процессам отжига. В [24] предположено, что дислокационные петли и {311}-дефекты контролируют уровень избыточных междоузлий в процессе отжига и являются продуктами их кластеризации. Исследование эволюции остаточных нарушений проводилось в работах [25; 26]. Термообработка в течение 5 мин при 800 °С приводила к образованию {311}-дефектов, при дальнейшем отжиге возникали дислокационные петли при одновременном растворении

{311}-дефектов [25]. Авторы [26] считают, что материалом для образования дислокационных петель служат собственные междоузлия, освобождающиеся при распаде стержнеобразных {311}-дефектов. Значительная часть радиационных дефектов может перестраиваться в процессе отжига в остаточные протяженные дефекты – междоузельные кластеры в $Clast_{in}$. При $n > 5$, происходит образование стержнеобразных дефектов, находящихся в плоскости {311} ({311}-дефектов) [27]. Согласно [23] формированию как {311}-междоузельных дефектов, так и более простых междоузельных кластеров предшествует выстраивание междоузлий вдоль направлений $\langle 011 \rangle$ в плоскости {311}. При этом образовавшиеся дефекты представляют собой цепочки их собственных междоузельных атомов. Формирование остаточных кластеров носит пороговый характер и определяется концентрацией точечных дефектов. Так, например, пороговая доза образования остаточных протяженных дефектов при ИИ атомами В, Si, Р составляет $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [28].

После проведения ИИ азота дозой $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ с энергией 40 кэВ и отжига при 750 °С (120 мин) методом просвечивающей электронной микроскопии не было обнаружено нарушений кристаллической решетки Si в том числе и {311}-дефектов [29], что не характерно для ИИ атомами кремния в сопоставимых дозах и энергиях [30]. Плотность {311}-дефектов и концентрация в них междоузлий после ИИ атомами азота будет существенно ниже, чем после ИИ кремния. Для больших доз имплантации кроме механизма Воткина с последующим захватом вакансией, возможен еще один механизм снижения концентрации точечных дефектов путем их перехода под действием возникающих упругих напряжений из области скопления при термообработке. Атомы N при ИИ создают скопления дефектов кристаллической решетки, что способствует возникновению локальных упругих напряжений, под действием которых происходит вытеснение избыточных собственных дефектов кремния из области больших концентраций к границе раздела Si–SiO₂ с их последующей аннигиляцией. При ИИ тяжелыми атомами возникает большее число дефектов, в результате возникающие упругие напряжения в областях скопления дефектов могут компенсировать друг друга, и эффект миграции точечных дефектов ослабевает, что способствует образованию остаточных нарушений.

Процессы, связанные с образованием дефектов высоких порядков, могут замедлять процессы диффузии атомов азота к поверхности. Часть атомов азота при высоких дозах ИИ ($5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и более) может задержаться в ионно-нарушенном кремнии, взаимодействуя с образовавшимися дефектами. Максимум распределения концентрации возникающих при ионной имплантации радиационных дефектов расположен как правило несколько ближе к поверхности кристалла, чем максимум распределения внедренных атомов ($\sim 0,7 R_p$, где R_p – проецированный пробег) [21]. Также достаточно большая часть атомов азота в результате диффузии при БТО легко переходит в слой защитного оксида, встраиваясь в его структуру [14].

В рамках предлагаемой модели диффузии ниже приведены уравнения непрерывности согласно зарядовой одномерной модели диффузии Ферми для всех реагентов: атомов примеси в узлах и междоузлиях, собственных междоузлий и вакансий, комплексов примесь – дефект, кластеров точечных дефектов, причем для каждого зарядового состояния отдельно.

Уравнение реакции в общем виде для реагентов A^i и B^j с показателями заряда i и j и продуктом реакции, комплексом $(AB)^{i+k}$ в зарядовом состоянии $i+k$, можно представить в виде



Кинетика протекания такой реакции описывается уравнением

$$R_{A^i+B^j} = k_{A^i+B^j}^f \cdot C_A \cdot C_B - k_{A^i+B^j}^r \cdot C_{AB} \cdot \left(\frac{C_n}{C_{n_i}} \right)^{k-j} = k_{A^i+B^j}^f \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{1}{k_{A^i+B^j}^{Eq}} \cdot C_{AB} \left(\frac{C_n}{C_{n_i}} \right)^{k-j} \right), \quad (28)$$

где $R_{A^i+B^j}$ – разница между скоростью прямой реакции и скоростью обратной реакции (по закону действующих масс);

$k_{A^i+B^j}^f$ – константа скорости прямой реакции;

$k_{A^i+B^j}^r$ – константа скорости обратной реакции;

$k_{A^i+B^j}^{Eq}$ – константа равновесия: $k_{A^i+B^j}^{Eq} = k_{A^i+B^j}^f / k_{A^i+B^j}^r$;

C_n – концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике,

C_{n_i} – собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике.

Таким образом, каждое из уравнений реакции (1)–(26) дополняется кинетическим уравнением.

Кинетика образования комплекса $(NV)^{i+l}$ для уравнения реакции (2)

$$R_2 = k_{N_s^i/V^m}^f \cdot \left(C_{N_s^i} \cdot C_{V^m} - \frac{1}{k_{N_s^i/V^m}^{Eq}} \cdot C_{(NV)^{i+l}} \left(\frac{C_n}{C_{n_i}} \right)^{l-m} \right). \quad (29)$$

Уравнения реакций (6)–(10) показывают процессы перезарядки примесей, пары примесь – дефект и собственных дефектов. Одно из наиболее общих допущений, что данные реакции протекают очень быстро, поэтому для кинетических уравнений (6)–(10)

$$R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = 0. \quad (30)$$

Уравнения непрерывности в общем виде (для реагента S)

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = -\nabla J_S^{diff} - \nabla J_S^{drift} + \sum_n R_{s/Q_n}, \quad (31)$$

где J_S^{diff} – диффузионный поток реагента S;

J_S^{drift} – дрейфовый поток реагента S;

R_{s/Q_n} – кинетические составляющие для всех реакций, протекающих с участием реагентов S и Q_n , $n \in N$.

Разность потенциалов между положением уровня Ферми в рассматриваемом полупроводнике (E_F / q) и положением уровня Ферми в собственном полупроводнике (E_i / q)

$$\varphi = \frac{E_F - E_i}{q} = -\frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n}{n_i} \right), \quad (32)$$

где q – заряд электрона;

k_B – постоянная Больцмана;

T – температура.

Скорость диффундирующих атомов во внешнем поле

$$\vec{v} = \mu \cdot \vec{E}. \quad (33)$$

Подвижность диффундирующих атомов (соотношение Эйнштейна)

$$\mu = \frac{q \cdot D}{k_B \cdot T}, \quad (34)$$

где D – коэффициент диффузии частицы;

q – заряд частицы.

С учетом (33) и (34) напряженность электрического поля в полупроводнике

$$\begin{aligned} \vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot \phi &= -\frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(-\frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \frac{C_{N_i^k}}{C_{n_i}} \right) = \frac{k_B \cdot T}{q} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{C_{N_i^k}}{C_{n_i}} = \frac{k_B \cdot T}{q} \frac{1}{C_{n_i}} \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{C_{N_i^k}}{C_{n_i}} = \\ &= \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \frac{1}{C_{N_i^k}} \cdot \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x} = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \frac{1}{C_{N_i^k}} \cdot \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x}, \end{aligned} \quad (35)$$

где $C_{N_i^k}$ – концентрация междоузельных атомов азота;

k – показатель зарядового состояния междоузельных атомов азота.

Для атомов азота при показателе зарядового состояния $k = -1$ результирующий поток (без учета зарядов в оксиде и на его границе с кремнием, при изотропном коэффициенте диффузии)

$$\begin{aligned} \overline{J}_{N_i^{-1}}^{total} &= \overline{J}_{N_i^{-1}}^{diff} + \overline{J}_{N_i^{-1}}^{drift} = -D_{N_i} \cdot \overline{\nabla} C_{N_i^{-1}} - v_{N_i^{-1}}^{drift} \cdot C_{N_i^{-1}} = -D_{N_i} C_{N_i^{-1}} - \mu_{N_i} \cdot \overline{E} \cdot C_{N_i^{-1}} = \\ &= -D_{N_i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^{-1}} - D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^{-1}} = -2D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^{-1}}, \end{aligned} \quad (36)$$

где D_{N_i} – коэффициент диффузии междоузельных атомов азота;

$v_{N_i^{-1}}^{drift}$ – скорость диффузии междоузельных атомов азота с показателем зарядового состояния -1 ;

μ_{N_i} – подвижность междоузельных атомов азота.

Результирующий поток для междоузельных атомов азота с различным показателем заряда k

$$\begin{aligned} \overline{J}_{N_i^k}^{total} &= -D_{N_i} \cdot \overline{\nabla} C_{N_i^k} + |k| \cdot v_{N_i^k}^{drift} \cdot C_{N_i^k} = -D_{N_i} \overline{\nabla} C_{N_i^k} + |k| \cdot \mu_{N_i} \cdot \overline{E} \cdot C_{N_i^k} = \\ &= -D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^k} - |k| \cdot D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} \cdot C_{N_i^k} = -(|k| + 1) \cdot D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^k}. \end{aligned} \quad (37)$$

Вследствие наличия внутреннего электрического поля в кремнии коэффициент диффузии, а, соответственно, и результирующий поток, могут возрастать в h раз:

$$\overline{J}_{N_i^k}^{total} = -h \cdot D_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_i^k}. \quad (38)$$

Согласно [31] значение h не превышает 2, что подтверждается уравнением (36). Тем не менее, в работе [11] отмечено, что для реального случая коэффициент диффузии может возрастать во много раз больше. Значительное увеличение коэффициента диффузии может указывать на возникновение дополнительного потенциала, обусловленного наличием заряженных дефектов, которые приведут к возникновению дополнительной дрейфовой составляющей. В процессе БТО пластина подвергается высокотемпературной обработке, в результате чего происходит ионизация примесей и дефектов в кремнии. Подвижность электронов значительно превышает подвижность диффузанта и в сочетании с градиентом концентрации приводит к разделению зарядов и возникновению электрического поля. По этой причине под действием электрического поля коэффициент диффузии может возрастать в несколько раз.

Дрейфовый поток, обусловленный влиянием внутреннего электрического потенциала, создаваемого дефектами и примесями в слое защитного оксида и на его границе Si–SiO₂,

$$J_{N_i^k}^{drift2} = k \cdot \mu_{N_i^k} \cdot \overline{E} \cdot C_{N_i^k} = k \cdot \mu_{N_i^k} \frac{Q_{Me}^{SiO_2}(x) + Q_{Defects}^{SiO_2}(x)}{x^2} C_{N_i^k}, \quad (39)$$

где $Q_{Me}^{SiO_2}$ – распределение заряда в слое защитного оксида, обусловленное наличием ионов металлов;

$Q_{Defects}^{SiO_2}(x)$ – распределение заряда в слое защитного оксида, обусловленное наличием дефектов.

На эффективность диффузии примеси также могут оказывать влияние упругие напряжения в кристаллической решетке кремния, обусловленные как процессами окисления, так и несоответствиями, вызванными различием кристаллических решеток кремния и оксида кремния. В [32] было показано влияние оксидов различной толщины на распределение упругих напряжений по глубине пластины: с ростом толщины оксида в области, примыкающей к границе раздела Si–SiO₂, наблюдается увеличение упругих напряжений. В нашем случае можно ограничиться распределением для толщины 46 нм, и, как правило, с возрастанием толщины формируемого оксида такие напряжения возрастают.

Зависимость коэффициента диффузии от упругих напряжений в кристаллической решетке приведена в [33]:

$$D(s)_{N_i}^s = D_{N_i} \exp \left[- \frac{\Delta E^s \times \sigma(x)_{Si-SiO_2}^s}{k \times T} \right], \quad (40)$$

где $D(s)_{N_i}^s$ – коэффициент диффузии азота с учетом влияния упругих напряжений в кремнии;

D_{N_i} – коэффициент диффузии азота без учета влияния упругих напряжений;

$\sigma(x)_{Si-SiO_2}^s$ – коэффициент, характеризующий изменения объема кристаллической решетки из-за наличия упругих напряжений;

ΔE^s – энергия активации.

Коэффициент изменения объема кристаллической решетки для учета в процессе моделирования получен путем линейной интерполяции зависимости, представленной в [32]. Для описания диффузии имплантированного азота в кремнии приведена система уравнений непрерывности, составленных с учетом влияния упругих напряжений в решетке кремния вследствие наличия SiO_2 на поверхности $D(s)_{N_i}^s$ процессов диффузии $\nabla \overline{J_{N_i}^{diff}}$ и дрейфа $\nabla \overline{J_{N_i}^{drift}}$, внутреннего электрического поля, создаваемого дефектами $\overline{J_{N_i}^{drift2}}$:

$$\frac{\partial C_{N_i}}{\partial t} = -\nabla \overline{J_{N_i}^{diff}} - \nabla \overline{J_{N_i}^{drift}} - \nabla \overline{J_{N_i}^{drift2}} + R_{N_{s/I}} - R_{N_{s/V}}; \quad (41)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\nabla \overline{J_{N_i}^{diff}} - \nabla \overline{J_{N_i}^{drift}} - R_{N_{s/I}} - R_{NV/I} - R_{I/V} - R_{I/I} - R_{I41/Clast(311)} - R_{I/Clastn} - R_{I/ClastVn} - R_{I/Clast4} - R_{I/Clastln}; \quad (42)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\nabla \overline{J_V^{diff}} - \nabla \overline{J_V^{drift}} - R_{N_{s/V}} - R_{Ni/V} - R_{V/I} - R_{V/V} - R_{V/Clastn} - R_{V/ClastVn}; \quad (43)$$

$$\frac{\partial C_{NV}}{\partial t} = R_{N_{s/V}} - R_{NV/I}; \quad (44)$$

$$\frac{\partial C_{Ns}}{\partial t} = R_{N_{s/V}} + R_{NV/I} - R_{N_{s/V}} - R_{N_{s/I}}; \quad (45)$$

$$\frac{\partial C_{V2}}{\partial t} = R_{V2/I2} + R_{V2/Clast4} - R_{V2/Clast3} - R_{V2/ClastVn} + R_{ClastV3/V2}; \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_{I2}}{\partial t} = -R_{I2/V2} - R_{I2/Clast2} - R_{I2/Clast(311)} - R_{I2/ClastVn} - R_{I2/Clast4}; \quad (47)$$

$$\frac{\partial C_{Clastn}}{\partial t} = R_{Clastn/I} - R_{Clastn/V} + R_{Clastn/I2} - R_{Clast4/I} - R_{Clast4/I2}; \quad (48)$$

$$\frac{\partial C_{Clastln}}{\partial t} = R_{ClastVn/V} - R_{ClastVn/I} + R_{ClastVn/V2}. \quad (49)$$

Кинетические составляющие реакций (1), (3), входящие в уравнение (41):

$$R_{N_{s/I}^i} = k_{N_{s/I}^i}^f C_{N_i^s} C_{I^j} - k_{N_{s/I}^i}^r C_{N_i^i \left(\frac{n}{n_i} \right)^{k-i-j}} = k_{N_{s/I}^i}^f \cdot \left(C_{N_i^s} C_{I^j} - \frac{1}{k_{N_{s/I}^i}^{Eq}} C_{N_i^i \left(\frac{n}{n_i} \right)^{k-i-j}} \right); \quad (50)$$

$$R_{N_{s/V}^k} = k_{N_{s/V}^k}^f C_{N_i^k} C_{V^m} - k_{N_{s/V}^k}^r C_{N_i^k \left(\frac{n}{n_i} \right)^{i-k-m}} = k_{N_{s/V}^k}^f \cdot \left(C_{N_i^k} C_{V^m} - \frac{1}{k_{N_{s/V}^k}^{Eq}} C_{N_i^k \left(\frac{n}{n_i} \right)^{i-k-m}} \right); \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial t} &= -\nabla \overline{J_{N_i^k}^{diff}} - \nabla \overline{J_{N_i^k}^{drift}} - \nabla \overline{J_{N_i^k}^{drift2}} + R_{N_{s/I}^i} - R_{N_{s/V}^k} = [\text{с учетом (33) и (34)}] = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{N_i^k}^s(x) \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x} \right) - \left(k \cdot \mu_{N_i} \cdot \vec{E} \cdot \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(k \cdot \mu_{N_i} \cdot C_{N_i^k} \cdot \vec{E} \right) + R_{N_{s/I}^i} - R_{N_{s/V}^k} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = [\text{с учетом (28) и (39)}] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{N_i}^s(x) \frac{\partial C_{N_i^k}}{\partial x} \right) - k \cdot D_{N_i} \frac{\partial^2 C_{N_i^k}}{\partial x^2} - k \cdot \mu_{N_i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q_{Me}^{SiO_2}(x) + Q_{Defects}^{SiO_2}(x)}{x^2} C_{N_i^k} \right) + \\
 + k_{N_i^i / I^j}^f \cdot \left(C_{N_i^i} C_{I^j} - \frac{1}{k_{N_i^i / I^j}^{Eq}} C_{N_i^i} \left(\frac{n}{n_i} \right)^{k-i-j} \right) - k_{N_i^k / V^m}^f \times \left(C_{N_i^k} C_{V^m} - \frac{1}{k_{N_i^k / V^m}^{Eq}} C_{N_i^k} \left(\frac{n}{n_i} \right)^{k-i-j} \right), \quad (52)
 \end{aligned}$$

где n_i – концентрация свободных электронов в собственном полупроводнике;

n – концентрация свободных электронов в полупроводнике n -типа проводимости.

Аналогично можно записать уравнения непрерывности для других составляющих кинетического процесса:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t}, \frac{\partial C_V}{\partial t}, \frac{\partial C_{NV}}{\partial t}, \frac{\partial C_{N_S}}{\partial t}, \frac{\partial C_{V_2}}{\partial t}, \frac{\partial C_{I_2}}{\partial t}, \frac{\partial C_{ClasVn}}{\partial t}, \frac{\partial C_{ClasIn}}{\partial t}.$$

Ниже указаны граничные условия системы дифференциальных уравнений для диффузии азота. При диффузии точечных дефектов к поверхности без присутствия оксида будет происходить их аннигиляция на поверхности. Уравнения, характеризующие аннигиляцию вакансий и междоузлий [34] на поверхности:

$$-D_I \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = J_I \times S = k_r \times C_I = \frac{3D_I S}{\lambda} C_I; \quad (53)$$

$$-D_V \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = J_V \times S = k_r \times C_V = \frac{3D_V S}{\lambda} C_V, \quad (54)$$

где k_r – константа прямой реакции выброса атома кремния из узла кристаллической решетки;

$S = 0,5$ – вероятность аннигиляции на поверхности;

D – коэффициент диффузии вакансий / междоузлий;

$\lambda = 0,27$ нм (расстояние между ближайшими атомами кремния $\lambda = 2,73 \text{ \AA}$), т. е. чистый поток, равный скорости поверхностной аннигиляции, равен произведению общего падающего потока на вероятность аннигиляции на поверхности.

Часть атомов азота, достигая границы раздела Si–SiO₂, может располагаться в междоузлиях либо в узлах кристаллической решетки кремния, занимая места вакансий. Согласно рассуждениям, приведенным выше, наибольший вклад будет вносить диффузия азота по междоузлиям:



Количество несоответствий на границе раздела Si(100)–SiO₂ ограничено ее структурой, скорость заполнения атомами азота несоответствий на слоях границы раздела кремния будет снижаться:

$$v \left(\frac{N}{N^{interface}} \right) \approx \left(C_{interface}^{defects} - C_{interface} \right) \cdot N, \quad (57)$$

где $C_{interface}^{defects}$ – концентрация дефектов на границе раздела Si–SiO₂;

$C_{interface}$ – концентрация атомов азота, захваченных на несоответствиях границы раздела Si–SiO₂;

N – концентрация атомов азота в кремнии.

Таким образом, при отжиге после ИИ азот будет локализоваться в области радиационных дефектов, где имеются нарушения упорядоченности структуры – оборванные связи, отклонения углов связей и межатомных расстояний. Меньший размер атома азота дает преимущество при его локализации на дефектах, азот легче реализует выигрыш в энергии связи, подстраивая под себя междоузельные атомы кремния. Таким образом может происходить перестройка (упорядочение) структуры, сближение атомов, уплотнение и пассивация дефектов. После упорядочивания структуры выталкиваемый по механизму Воткинса междоузельными атомами кремния азот мигрирует в направлении границы Si–SiO₂, где также «сшивает» дефекты и уплотняет структуру. Возникающие при этом сжимающие разупорядоченную область напряжения способствуют и реструктуризации границы раздела Si–SiO₂.

Заключение. Установлено, что для пластин кремния, имплантированных ионами азота с энергией 40 кэВ дозой $2,5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ через защитный SiO_2 толщиной 23 нм, после проведения БТО при 1000 °С в течение 15 с происходит локализация атомов азота на границе раздела Si– SiO_2 вследствие различия кристаллических решеток Si и SiO_2 . Наличие несовершенств из-за несоответствий периодов решеток Si и SiO_2 позволяет азоту локализоваться на границе раздела, достигая которой атомы азота встраиваются в дефекты структуры переходного слоя Si– SiO_2 . Максимум распределения со значением концентрации азота $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ указывает на наличие концентрации насыщения на границе раздела Si– SiO_2 , которая определяется количеством дефектов структуры. Показано, что после проведения азотирования подзатворного оксида толщиной 44 нм методом ИИ дозами имплантации $2,5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией ионов 40 кэВ либо после проведения азотирования оксида толщиной 44 нм высокотемпературным отжигом в атмосфере N_2 при 1200 °С в течение 2 ч либо при 1100 °С в течение 30 мин также происходит локализация атомов азота в значительных концентрациях на границе раздела Si– SiO_2 .

После ИИ азота с энергией 40 кэВ дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, проведения БТО с последующим снятием защитного оксида и выращивания SiO_2 толщиной 44 нм наблюдается локализация большего количества атомов азота в области максимума распределения имплантированного азота. После проведения термообработки максимум распределения атомов азота не смещается, что не свойственно примесным атомам в полупроводниках. В данном случае большинство атомов азота не диффундируют в процессе термообработок, что может быть обусловлено образованием ковалентных связей атомов азота с оборванными связями сложных комплексов постимплантационных дефектов. Атомы азота взаимодействуют преимущественно с находящимися вблизи структурными дефектами кремния, а не с дефектами границы раздела Si– SiO_2 , реакционная поверхность сформировавшихся остаточных дефектов превышает количество структурных несовершенств на границе раздела Si– SiO_2 .

Наличие максимума распределения атомов азота в больших концентрациях на границе раздела Si– SiO_2 после проведения БТО указывает на ускоренную диффузию азота. Для описания процессов ускоренной диффузии атомов азота с учетом взаимодействия с дефектами в кремнии предложена зарядовая одномерная модель диффузии Ферми. Основным механизмом является диффузия междоузельных атомов азота с высокой подвижностью. Такой механизм может протекать с предварительным вытеснением узловых атомов азота собственными атомами внедрения, остальные узловые атомы азота являются неподвижными.

Показано, что атомы азота, находясь в узлах кристаллической решетки, могут выступать в качестве центров аннигиляции точечных дефектов. Вследствие разницы радиусов атомов азота и кремния, а также разницы энергий связи N–Si и Si–Si, происходит смещение ближних собственных узловых атомов к атомам внедрения азота, что способствует вытеснению атомов азота в междоузлия по механизму Воткинса. Затем атомы азота могут быть захвачены вакансиями. В результате происходит аннигиляция междоузельного Si и вакансии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Quinn, C. A. Empowering the electronics industry: A power technology roadmap / C. A. Quinn, D. B. Dalal // CPSS Transactions on Power Electronics and Applications. – 2017. – Vol. 2, iss. 4. – P. 306–319. – DOI: [10.24295/CPSSSTPEA.2017.00028](https://doi.org/10.24295/CPSSSTPEA.2017.00028).
2. Baliga, B. J. Advanced power MOSFET concepts / B. J. Baliga. – New York : Springer Science + Business Media, 2010. – DOI: [10.1007/978-1-4419-5917-1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5917-1).
3. Влияние технологических примесей на электрофизические параметры МОП-транзистора / В. Б. Оджаев [и др.] // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2014. – № 4. – С. 14–17.
4. Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. / E. P. Gusev [et al.] // IBM J. of Research and Development. – 1999. – Vol. 43, iss. 3. – P. 265–286. – DOI: [10.1147/rd.433.0265](https://doi.org/10.1147/rd.433.0265).
5. Красников, Г. Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов / Г. Я. Красников. – М. : ТЕХНОСФЕРА, 2011. – 800 с.
6. Влияние ионной имплантации азота на электрофизические свойства подзатворного диэлектрика силовых МОП-транзисторов / В. Б. Оджаев [и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2020. – № 3. – С. 55–64.
7. Влияние отжига на электрические свойства легированных азотом монокристаллов кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки / Г. И. Воронкова [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 2128–2134.
8. Nishi, Y. Handbook of semiconductor manufacturing technology / Y. Nishi, R. Doering. – Boca Raton : CRC press, 2008. – 1720 p.
9. Nam, I.-H. Annealing Effects on QBD of Ultra-Thin Gate Oxide Grown on Nitrogen Implanted Silicon / I.-H. Nam // J. of the Institute of Electronics Engineers of Korea. – 2000. – Vol. 200037, iss. 3. – P. 6–13.
10. Josquin, W. The application of nitrogen ion implantation in silicon technology / W. Josquin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1983. – Vol. 209. – P. 581–587. – DOI: [10.1016/0167-5087\(83\)90855-4](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90855-4).
11. Королёв, М. А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем : в 2 ч. / М. А. Королёв [и др.] ; под общей ред. чл.-корр. РАН проф. Ю. А. Чаплыгина. – 3-е изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – Ч. 1 : Технологические процессы изготовления кремниевых интегральных схем и их моделирование. – 397 с.

12. Lee, W.-C. First-principles study of the self-interstitial diffusion mechanism in silicon / W.-C. Lee, S.-G. Lee, K.-J. Chang // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – Vol. 10, iss. 5. – P. 995–1002. – DOI: [10.1088/0953-8984/10/5/009](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/5/009).
13. A physical model for implanted nitrogen diffusion and its effect on oxide growth / L. S. Adam [et al.] // *Intern. Electron Devices Meeting 2000. Technical Digest. IEDM (Cat. No. 00CH37138)*. – 2000. – P. 507–510. – DOI: [10.1109/IEDM.2000.904366](https://doi.org/10.1109/IEDM.2000.904366).
14. Adam, L. S. On implant-based multiple gate oxide schemes for system-on-chip integration / L. S. Adam, C. Bowen, M. E. Law // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2003. – Vol. 50, iss. 3. – P. 589–600. – DOI: [10.1109/TED.2003.810473](https://doi.org/10.1109/TED.2003.810473).
15. Определение энергетического положения Si-B3-центра в облученном кремнии / С. Ж. Токмолдин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1983. – Т. 17, № 6. – С. 1166.
16. Nitrogen as dopant in silicon and germanium / P. V. Pavlov [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1976. – Vol. 35, iss. 1. – P. 11–36. – DOI: [10.1002/pssa.2210350102](https://doi.org/10.1002/pssa.2210350102).
17. Челябинский, А. Р. Эффект Воткина в полупроводниках. Явление и приложения в микроэлектронике / А. Р. Челябинский, В. Б. Оджаев // *Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика*. – 2011. – № 3. – С. 10–17.
18. Челябинский, А. Р. Накопление радиационных дефектов в кремнии при имплантации ионов азота / А. Р. Челябинский, В. Ю. Явид, П. Венгерк // *Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы V междунар. науч. конф., Минск, 6–9 окт. 2003 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2003. – С. 206–208.*
19. Effect of Nitrogen Implants on Boron Transient Enhanced Diffusion / O. Dokumaci [et al.] // *MRS Online Proc. Library*. – 1999. – Vol. 610. – DOI: [10.1557/PROC-610-B5.9](https://doi.org/10.1557/PROC-610-B5.9).
20. The effects of implanted nitrogen on diffusion of boron and evolution of extended defects / H. Park // *MRS Online Proc. Library*. – 1997. – Vol. 469. – P. 425–430. – DOI: [10.1557/PROC-469-425](https://doi.org/10.1557/PROC-469-425).
21. Вавилов, В. С. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках / В. С. Вавилов, А. Е. Кив, О. Р. Нязова. – М. : Наука, 1981. – 368 с.
22. Pichler, P. Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon / P. Pichler // *Computational Microelectronics ; ed.: S. Selberherr. – Vienna : Springer Vienna, 2004.*
23. Челябинский, А. Р. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии / А. Р. Челябинский, Ф. Ф. Комаров // *Успехи физических наук*. – Т. 173, № 8. – С. 813–846.
24. Pre-amorphization damage in ion-implanted silicon / R. J. Schreutelkamp [et al.] // *Materials Science Reports*. – 1991. – Vol. 6, iss. 7. – P. 275–366.
25. Tamura, M. Damage formation and annealing of high energy ion implantation in Si / M. Tamura, T. Suzuki // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1989. – Vol. 39, iss. 1. – P. 318–329. – DOI: [10.1016/0168-583X\(89\)90795-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90795-7).
26. Mechanisms of implant damage annealing and transient enhanced diffusion Si / N. E. B. Cowern [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65, iss. 23. – DOI: [10.1063/1.112483](https://doi.org/10.1063/1.112483).
27. Zographos, N. Efficient TCAD Model for the Evolution of Interstitial Clusters, {311} Defects, and Dislocation Loops in Silicon / N. Zographos, C. Zechner, I. Avci // *MRS Online Proc. Library*. – 2006. – 994. – DOI: [10.1557/PROC-0994-F10-01](https://doi.org/10.1557/PROC-0994-F10-01).
28. Остаточные дефекты в кремнии, имплантированном ионами бора и фосфора / Ф. Ф. Комаров [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2004. – № 4. – С. 33–36.
29. Nitrogen implantation and diffusion in silicon / L. S. Adam [et al.] // *MRS Online Proc. Library*. – 1999. – Vol. 568. – P. 277–281. – DOI: [10.1557/PROC-568-277](https://doi.org/10.1557/PROC-568-277).
30. Energy Dependence of Transient Enhanced Diffusion and {311} Defect Kinetics / H. Saleh [et al.] // *MRS Online Proceedings Library*. – 2011. – Vol. 610. – DOI: [10.1557/PROC-610-B6.7](https://doi.org/10.1557/PROC-610-B6.7).
31. Пилипенко, В. А. Быстрые термообработки в технологии СБИС / В. А. Пилипенко. – Минск : Изд. центр БГУ, 2004. – 531 с.
32. Stress Distribution in Ultra Thin SiO₂ Film/Si Substrate System Measured by a Low Level Birefringence Detection Technique / X. H. Liu [et al.] // *MRS Online Proceedings Library*. – 2004. – Vol. 821. – P. 24–29. – DOI: [10.1557/PROC-821-P8.8](https://doi.org/10.1557/PROC-821-P8.8).
33. Aziz, M. J. Pressure and stress effects on diffusion in Si / M. J. Aziz // *Defect and Diffusion Forum*. – 1998. – Vol. 153. – P. 1–10. – DOI: [10.4028/www.scientific.net/ddf.153-155.1](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.153-155.1).
34. Kwok, C. T. A method for quantifying annihilation rates of bulk point defects at surfaces / C. T. Kwok // *J. of applied physics*. – 2005. – Vol. 98, iss. 1. – DOI: [10.1063/1.1946195](https://doi.org/10.1063/1.1946195).

REFERENCES

1. Quinn, C. A., Dalal, D. B. (2017). Empowering the electronics industry: A power technology roadmap. *CPSS Transactions on Power Electronics and Applications*, 2(4), 306–319. DOI: [10.24295/CPSS/TPA.2017.00028](https://doi.org/10.24295/CPSS/TPA.2017.00028).
2. Baliga, B. J. (2010). *Advanced power MOSFET concepts*. New York: Springer Science + Business Media, DOI: [10.1007/978-1-4419-5917-1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5917-1).
3. Odzhaev, V. B., Petlitskii, A. N., Proslovich, V. S., Turtsevich, A. S., Shvedov, S. V., Filipenya, V. A., ..., Dubrovskii, V. A. (2014). Vliyaniye tekhnologicheskikh primesei na elektrofizicheskie parametry MOP-tranzistora [Influence of technological impurities on electrical parameters of MOS-transistor]. *Izvestiya Nacional'noj akademii nauk Belarusi. Seriya fiziko-texnicheskix nauk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series]*, (4), 14–17. (In Russ., abstr. in Engl.). <https://rep.bntu.by/handle/data/49430>.
4. Gusev, E. P., Lu, H. C., Garfunkel, E. L., Gustafsson, T., & Green, M. L. (1999). Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. *IBM Journal of Research and Development*, 43(3), 265–286. DOI: [10.1147/rd.433.0265](https://doi.org/10.1147/rd.433.0265).
5. Krasnikov, G. Ya. (2011). *Konstruktivno-tekhnologicheskie osobennosti submikronnykh MOP-tranzistorov [Structural and technological features of submicron MOS transistors]*. Moscow: TEXNOSFERA. (In Russ.)

6. Odzhaev, V. B., Panfilenko, A. K., Petlitskii, A. N., Prosolovich, V. S., Koval'chuk, N. S., Solov'ev, Ya. A., ... Shestovskii, D. V. (2020). Vliyanie ionnoi implantatsii azota na elektrofizicheskie svoistva podatvornogo dielektrika silovykh MOP-tranzistorov [Influence of nitrogen ion implantation on the electrophysical properties of the gate dielectric of power MOS transistors]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika [Journal of the Belarusian State University. Physics]*, (3), 55–64. (In Russ., abstr. in Engl.).
7. Voronkova, G. I., Batunina, A. V., Voronkov, V. V., Golovina, V. N., Gulyaeva, A. S., Tyurina, M. G., & Mil'vidskii, N. B. (2009). Vliyanie otzhiga na elektricheskie svoistva legirovannykh azotov monokristallov kremniya, vyrashchennykh metodom bestigel'noi zonoii plavki. *Fizika tverdogo tela [Influence of annealing on the electrical properties of doped nitrogen silicon single crystals grown by crucibleless zone melting] [Solid State Physics]*, 51(11), C. 2128–2134. (In Russ.)
8. Nishi, Y., & Doering, R. (2008). *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. Boca Raton: CRC press.
9. Nam, I.-H. (2000). Annealing Effects on QBD of Ultra-Thin Gate Oxide Grown on Nitrogen Implanted Silicon. *Journal of the Institute of Electronics Engineers of Korea*, 37(3), 6–13.
10. Josquin, W. (1983). The application of nitrogen ion implantation in silicon technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, (209), 581–587. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90855-4](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90855-4).
11. Korolev, M. A., Krupkina, T. Yu., & Reveleva, M. A. (2015). *Tekhnologiya, konstruktivnykh i metody modelirovaniya kremnievnykh integral'nykh mikroskhem: v 2 ch. Ch. 1: Tekhnologicheskie protsessy izgotovleniya kremnievnykh integral'nykh skhem i ikh modelirovanie [Technology, designs and modeling methods for silicon integrated circuits (in 2 part. Part 1: Technological processes of manufacturing silicon integrated circuits and their modeling)]*. In Yu. A. Chaplygin (Eds.). Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy. (In Russ.)
12. Lee, W.-C., Lee, S.-G., & Chang, K.-J. (1998). First-principles study of the self-interstitial diffusion mechanism in silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(5), 995–1002. DOI: [10.1088/0953-8984/10/5/009](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/5/009).
13. Adam, L. S., Law, M. E., Dokumaci, O., & Hegde, S. (2000). A physical model for implanted nitrogen diffusion and its effect on oxide growth. In *International Electron Devices Meeting 2000. Technical Digest. IEDM (Cat. No.00CH37138)* (507–510). DOI: [10.1109/IEDM.2000.904366](https://doi.org/10.1109/IEDM.2000.904366).
14. Adam, L. S., Bowen, C., & Law, M. E. (2003). On implant-based multiple gate oxide schemes for system-on-chip integration. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50(3), 589–600. DOI: [10.1109/TED.2003.810473](https://doi.org/10.1109/TED.2003.810473).
15. Tokmoldin, S. Zh., Mukashev, B. N., Gorelkinskii, Yu. V., & Nevynnyi, N. N. (1983). Opredelenie energeticheskogo polozheniya Si-B3-tsentra v obluchennom kremnii [Determination of the energy position of the Si-B3 center in irradiated silicon]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Soviet physics. Semiconductors]*, 17(6), 1166. (In Russ.)
16. Pavlov, P. V., Zorin, E. I., Tetelbaum, D. I., & Khokhlov, A. F. (1976). Nitrogen as dopant in silicon and germanium. *Physica status solidi (a)*, 35(1), 11–36. DOI: [10.1002/pssa.2210350102](https://doi.org/10.1002/pssa.2210350102).
17. Chelyadinskii, A. R., & Odzhaev, V. B. (2011). Effekt Votkinsa v poluprovodnikakh. Yavlenie i prilozheniya v mikroelektronike [Watkins effect in semiconductors. Phenomenon and applications in microelectronics]. *Vestnik BGU. Ser. I, Fizika. Matematika. Informatika [Bulletin of BSU. Series I, Physics. Mathematics. Computer science]*, 1(3), 11–17. (In Russ., abstr. in Engl.).
18. Chelyadinskii, A. R., Yavid, V. Yu., & Vengerek, P. (2003). Nakoplenie radiatsionnykh defektov v kremnii pri implantatsii ionov azota [Accumulation of radiation defects in silicon during implantation of nitrogen ions]. In *Vzaimodeistvie izlucheniya s tverdyim telom [Interaction of radiation with solids]* (206–208). Minsk: Publ. BSU. (In Russ.)
19. Dokumaci, O., Ronsheim, P., Hegde, S., Chidambarrao, D., Shaik-Adam, L., & Law, M. (1999). Effect of Nitrogen Implants on Boron Transient Enhanced Diffusion. *MRS Online Proc. Library*, 610. DOI: [10.1557/PROC-610-B5.9](https://doi.org/10.1557/PROC-610-B5.9).
20. Park, H., Ilderem, V., Jasper, C., Kaneshiro, M., Christiansens, J., & Jones, K. (1997). The effects of implanted nitrogen on diffusion of boron and evolution of extended defects. *MRS Online Proceedings Library*, (469), 425–430. DOI: [10.1557/PROC-469-425](https://doi.org/10.1557/PROC-469-425).
21. Vavilov, V. S., Kiv, A. E., & Niyazova, O. R. (1981). *Mekhanizmy obrazovaniya i migratsii defektov v poluprovodnikakh [Mechanisms of formation and migration of defects in semiconductors]*. Moscow: Nauka. (In Russ.)
22. Pichler, P. (2004). Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon. In S. Selberherr (Eds.), *Computational Microelectronics*. Vienna: Springer Vienna.
23. Chelyadinskii, A. R., & Komarov, F. F. (2003). Defektno-primesnaya inzheneriya v implantirovannom kremnii [Defect-impurity engineering in implanted silicon]. *Uspekhi fizicheskikh nauk [Physics-Uspekhi]*, 173(8), 813–846.
24. Schreutelkamp, R. J., Custer, J. S., Liefing, J. R., Lu, W. X., & Saris F. W. (1991). Pre-amorphization damage in ion-implanted silicon. *Materials Science Reports*, 6(7), 275–366.
25. Tamura, M., & Suzuki, T. (1989). Damage formation and annealing of high energy ion implantation in Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 39(1), 318–329. DOI: [10.1016/0168-583X\(89\)90795-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90795-7).
26. Cower, N. E. B., van de Walle, G. F. A., Zalm, P. C. D., & Vandenhoudt, W. E. (1994). Mechanisms of implant damage annealing and transient enhanced diffusion in Si. *Applied Physics Letters*, 65(23). DOI: [10.1063/1.112483](https://doi.org/10.1063/1.112483).
27. Zographos, N., Zechner, C., & Avci, I. (2007). Efficient TCAD Model for the Evolution of Interstitial Clusters, {311} Defects, and Dislocation Loops in Silicon. *MRS Online Proceedings Library*, (994). DOI: [10.1557/PROC-0994-F10-01](https://doi.org/10.1557/PROC-0994-F10-01).
28. Komarov, F. F., Dzhadan, M., Gaiduk, P. I., Chelyadinskii, A. R., Yavid, V. Yu., Zhukovskii, P. V., Partyka, Ya., Vengerek, P. (2004). Ostatochnye defekty v kremnii, implantirovannom ionami bora i fosfora [Residual defects in silicon implanted with boron and phosphorus ions]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of material processing]*, (4), 33–36. (In Russ., abstr. in Engl.).
29. Adam, L.S., Law, M. E., Dokumaci, O., Haddara, Ya., Murthy, Ch., Park, H., ... Srinivasan, R. (1999). Nitrogen implantation and diffusion in silicon. *MRS Online Proceedings Library*, (568), 277–281. DOI: [10.1557/PROC-568-277](https://doi.org/10.1557/PROC-568-277).
30. Saleh, H., Mark, M. E., Bharatan, L. S., Kevin S., Jones, K. S., Krishnamoorthy, W., & Buyuklimanli, T. (2011). Energy Dependence of Transient Enhanced Diffusion and {311} Defect Kinetics. *MRS Online Proceedings Library*, (610). DOI: [10.1557/PROC-610-B6.7](https://doi.org/10.1557/PROC-610-B6.7).

31. Pilipenko, V. A. (2004). *Bystrye termoobrabotki v tekhnologii SBIS [Faster heat treatment in VLSI technology]*. Minsk: Publ. BSU. (In Russ.).
32. Liu, X. H., Peng, H. J., Wong, S. P., & Shouan, Z. (2004). Stress Distribution in Ultra Thin SiO₂ Film/Si Substrate System Measured by a Low Level Birefringence Detection Technique. *MRS Online Proceedings Library*, (821), 24–29. DOI: [10.1557/PROC-821-P8.8](https://doi.org/10.1557/PROC-821-P8.8).
33. Aziz, M. J. (1998). Pressure and stress effects on diffusion in Si. *Defect and Diffusion Forum*, (153), 1–10. DOI: [10.4028/www.scientific.net/ddf.153-155.1](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.153-155.1).
34. Kwok, C. T. (2005). A method for quantifying annihilation rates of bulk point defects at surfaces. *Journal of applied physics*, 98(1). DOI: [10.1063/1.1946195](https://doi.org/10.1063/1.1946195).

Поступила 07.09.2022

LOCALIZATION OF NITROGEN ATOMS IN Si–SiO₂ STRUCTURES

V. ODZAEV, U. PRASALOVICH
(Belarusian State University, Minsk)

A. PYATLITSKI, N. KOVALCHUK, Ya. SOLOVIEV, D. ZHIGULIN, D. SHESTOVSKI
(“INTEGRAL” Joint Stock Company, Minsk)

Studies have been carried out by time-of-flight mass spectroscopy of secondary ions of subcutaneous silicon oxides, nitridation by ion implantation (II) or nitrided by high-temperature annealing in an atmosphere of N₂. Nitrogen AI was produced with an energy of 40 keV, implantation doses of $2,5 \times 10^{14}$ and 1×10^{15} cm⁻². High-temperature annealing was carried out at a temperature of 1200 °C for 2 hours or at 1100 °C for 30 minutes. It is established that at the Si–SiO₂ interface, after nitriding by II or high-temperature annealing, a maximum with a high concentration of nitrogen atoms is observed. It is shown that after conducting nitrogen AI with a dose of $2,5 \times 10^{14}$ cm⁻² through a protective SiO₂ with a thickness of 23 nm and RTA at 1000 °C for 15 seconds, the main maximum of nitrogen distribution (1×10^{19} cm⁻³) is observed at the Si–SiO₂ interface, which indicates the presence of a saturation concentration of the Si–SiO₂ interface.

A charge-based one-dimensional Fermi model is proposed to describe the accelerated diffusion of nitrogen atoms. The main mechanism is the diffusion of interstitial atoms, which can occur with the preliminary displacement of nodal nitrogen atoms by their own embedding atoms. It is shown that nitrogen atoms can act as annihilation centers of point defects in the silicon crystal lattice.

Keywords: nitridation, ion implantation, high-temperature annealing, subcutaneous silicon oxide, Si–SiO₂ interface, saturation concentration, nitrogen diffusion.