

Термическое окисление

Одним из базовых технологических процессов производства изделий ЭОТ на основе кремния является процесс термического окисления. Он используется для получения на поверхности кремниевых пластин защитного слоя диоксида кремния, в котором методами литографии формируется в дальнейшем контактная маска, определяющая конфигурацию легированных областей будущих приборов. С использованием такой локальной маски осуществляется последующее легирование пластин методами термической диффузии или имплантации.

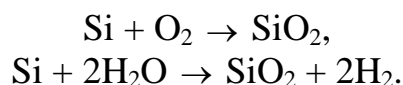
В технологии формирования ИС оксиды используются в качестве:

- 1) масок при ИЛ или диффузии;
- 2) пассивации поверхности полупроводниковых структур;
- 3) изоляции приборов друг от друга;
- 4) подзатворного диэлектрика в МОП-структурах;
- 5) межслойной изоляции в многослойных металлизационных структурах и т. д.

В настоящее время для формирования окисных слоев используется несколько методов:

- 1) термическое окисление;
- 2) анодирование в растворах электролитов;
- 3) пиролитическое осаждение (осаждение из газовой фазы);
- 4) плазменное анодирование;
- 5) вакуумные методы.

Одним из основных способов получения пленок SiO_2 является термическое окисление в сухом кислороде или смеси кислорода и паров воды. Соответствующие химические реакции для сухого и влажного окисления имеют следующий вид:



Реакция окисления происходит на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$, т. е. атомы и молекулы окислителя диффундируют через растущий слой оксида к поверхности кремния, где и происходит реакция. Температура процесса находится в диапазоне 700–1300 °С. Чем выше температура, тем выше скорость роста пленки $\text{Si} - \text{SiO}_2$. Однако проводить процесс окисления пластин Si при высоких температурах, когда в них уже сформированы элементы микросхемы, нежелательно, поскольку дополнительный нагрев приводит к процессу диффузии примесей, уже внедренных в пластину.

Кинетика процесса описывается моделью Дила – Гроува. Согласно этой модели, механизм окисления можно представить в виде нескольких стадий:

адсорбции и растворения молекул окислителя в приповерхностном слое кремниевой пластины, диффузии их через растущий оксидный слой к границе раздела, химической реакции молекул окислителя с атомами кремния. Каждой из этих стадий можно поставить в соответствие плотность потока (рисунок 6.1), которая по определению равна количеству молекул окислителя, пересекающих единицу поверхности за единицу времени.

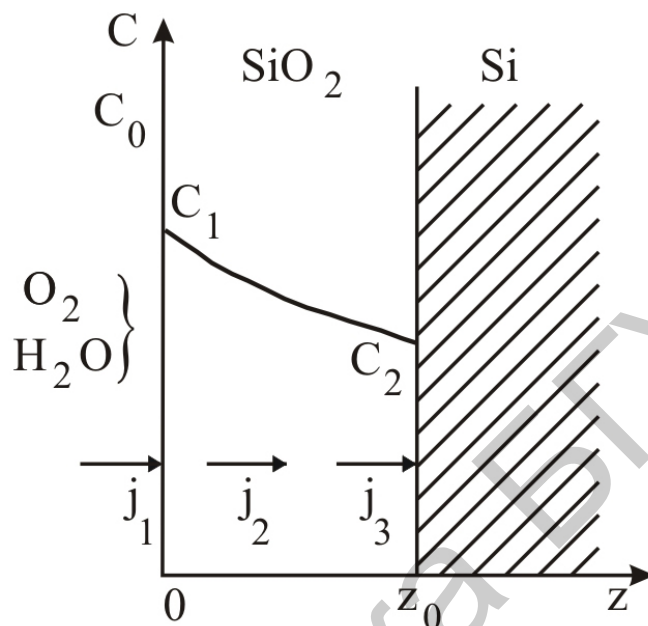


Рисунок 6.1 – Модель Дила – Гроува

Плотность тока j_1 определяется разностью концентраций молекул окислителя в газовой фазе C_0 и приповерхностном слое пластины C_1 :

$$j_1 = h(C_0 - C_1), \quad (6.1)$$

где h – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости растворения молекул окислителя в слое SiO_2 .

Плотность потока молекул окислителя через растущий слой оксида кремния j_2 определяется законом Фика:

$$j_2 = -D \frac{dC}{dz} \approx D \frac{C_1 - C_2}{z_0}, \quad (6.2)$$

где D – коэффициент диффузии молекул окислителя в SiO_2 ;

z_0 – толщина слоя SiO_2 ;

C_2 – концентрация молекул на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

Плотность потока j_3 , описывающая скорость химической реакции, пропорциональна концентрации молекул окислителя C_2 у границы раздела:

$$j_3 = kC_2, \quad (6.3)$$

где k – константа скорости химической реакции.

В установившемся режиме все эти плотности потока равны $j_1 = j_2 = j_3$.

Тогда

$$h(C_0 - C_1) = D \frac{C_1 - C_2}{z_0} = k \cdot C_2. \quad (6.4)$$

Исключив из этих равенств C_1 , получим

$$C_2 = \frac{C_0}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kz_0}{D}}. \quad (6.5)$$

Для того чтобы за время dt окислить объем $dV = dS \cdot dz$, требуется $j_3 \cdot dS \cdot dt$ молекул. С другой стороны, это число равно $N_i \cdot dV$ молекул, где N_i – концентрация атомов кремния в слое SiO_2 (равная $2,2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Отсюда

$$j_3 \cdot dS \cdot dt = N_i \cdot dS \cdot dz_0 \quad (6.6)$$

или

$$N_i \frac{dz_0}{dt} = j_3 = k \cdot C_2 = \frac{k \cdot C_0}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot z_0}{D}}. \quad (6.7)$$

Следует учесть, что при влажном окислении в соответствии с химической реакцией на образование одного моля SiO_2 требуется два моля H_2O , поэтому величину N_i необходимо взять равной $4,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Разделяя переменные и интегрируя с учетом того, что в момент $t = 0$ на поверхности кремния уже существовал самородный слой оксида толщиной z_i , получим

$$\left(1 + \frac{k}{h}\right)z_0 - \left(1 + \frac{k}{h}\right)z_i + \frac{k}{2D}z_0^2 - \frac{k}{2D}z_i^2 = \frac{k \cdot C_0}{N_i}t. \quad (6.8)$$

Упростим полученное выражение, введя новые обозначения:

$$A = 2D \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right); B = \frac{2D \cdot C_0}{N_i}; \tau = \frac{z_i^2 + A \cdot z_i}{B}.$$

С учетом этого получим

$$z_0^2 + A \cdot z_0 = B(t + \tau). \quad (6.9)$$

Решая это квадратное уравнение, найдем зависимость толщины растущего слоя SiO_2 от времени:

$$z_0 = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B(t + \tau)} = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B(t + \tau)}{A^2}} - 1 \right). \quad (6.10)$$

При малых временах окисления, когда выполняется условие $t + \tau \ll A^2/4B$, т. е. при небольшом времени процесса, получим, что толщина слоя будет приблизительно равна

$$z_0 \approx \frac{B}{A}(t + \tau). \quad (6.11)$$

При большом времени окисления, когда выполняется условие $t + \tau \gg A^2/4B$,

$$z_0 \approx \sqrt{B(t + \tau)}. \quad (6.12)$$

Таким образом, на начальном этапе роста оксидной пленки ее толщина увеличивается со временем линейно, при большом времени окисления – зависимость параболическая. Это качественно верно описывает кинетику роста оксидной пленки.

Здесь τ – корректирующая величина, добавляемая ко времени при условии, что поверхность кремния уже содержит слой окисла определенной толщины (самородный слой):

$$t + \tau = \frac{z_0^2}{B} + \frac{z_0}{B/A}. \quad (6.13)$$

Величина $t + \tau$ может быть определена из уравнения (6.13) как время, необходимое для роста пленки заданной толщины z_0 .

Теоретически было доказано, что параметры A и B экспоненциально зависят от температуры:

$$B = C_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} - \text{параболическая константа,}$$

$$B/A = C_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} - \text{линейная константа,}$$

где k – постоянная Больцмана, равная $8,6 \cdot 10^{-5}$ эВ/К;

T – температура, измеряемая в кельвинах;

C_1, C_2, E_1, E_2 – эмпирические коэффициенты, имеющие для сухого окисления следующие значения:

$$C_1 = 7,72 \cdot 10^2 \text{ мкм}^2/\text{ч}; C_2 = 6,23 \cdot 10^6 \text{ мкм}/\text{ч}; \\ E_1 = 1,23 \text{ эВ}; E_2 = 2,0 \text{ эВ};$$

для влажного окисления:

$$C_1 = 2,24 \cdot 10^2 \text{ мкм}^2/\text{ч}; C_2 = 8,95 \cdot 10^7 \text{ мкм}/\text{ч}; \\ E_1 = 0,71 \text{ эВ}; E_2 = 1,97 \text{ эВ}.$$

Для сухого окисления Si подложки p -типа с ориентацией (111) при температурах 800–1200 °С значения A , B , B/A и τ показаны в таблице 6.1. Для окисления во влажном кислороде при нормальном давлении водяных паров ($85 \cdot 10^3$ Па) значения соответствующих параметров приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Значения констант линейного и параболического роста для сухого O_2 при нормальном давлении

Температура окисления, °С	A , мкм	Параболическая константа скорости окисления B , мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A , мкм/ч	τ , ч
1200	0,040	0,045	1,12	0,027
1110	0,090	0,027	0,30	0,076
1000	0,165	0,0117	0,071	0,37
920	0,235	0,0049	0,0208	1,40
800	0,370	0,0011	0,0030	9,0

Таблица 6.2 – Значения констант линейного и параболического роста для окисления во влажном кислороде при нормальном давлении

Температура окисления, °С	A , мкм	Параболическая константа скорости окисления B , мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A , мкм/ч	τ , ч
1200	0,05	0,720	14,40	0
1100	0,11	0,510	4,64	0
1000	0,226	0,287	1,27	0
920	0,50	0,203	0,406	0

Зависимость параболической константы скорости роста окисла B от температуры при различных давлениях водяного пара представлена на рисунке 6.2. Зависимость толщины пленки SiO_2 , выращенной в атмосфере сухого кислорода, от времени для различных температур представлена на рисунке 6.3. Зависимость толщины пленки SiO_2 , выращенной в атмосфере водяного пара, от времени для различных температур представлена на рисунке 6.4.

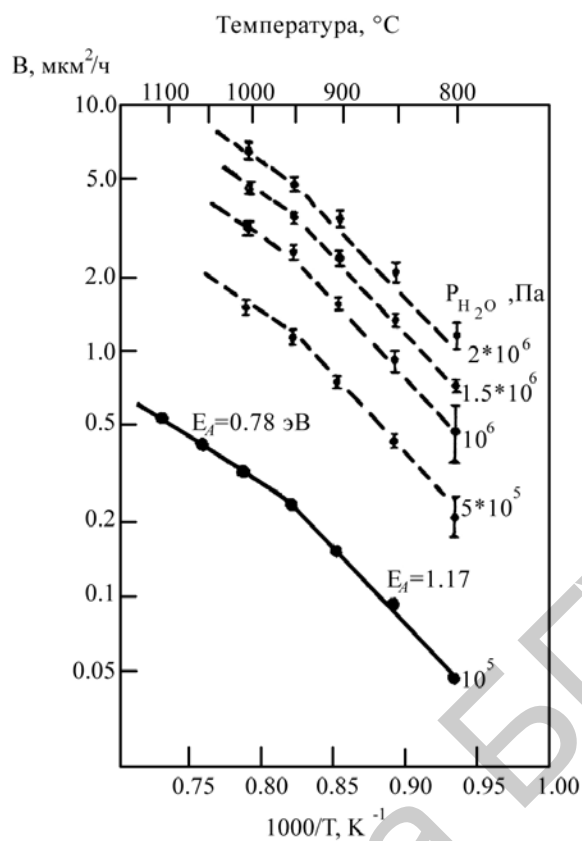


Рисунок 6.2 – Зависимость параболической константы скорости роста окисла B от температуры при различных давлениях водяного пара

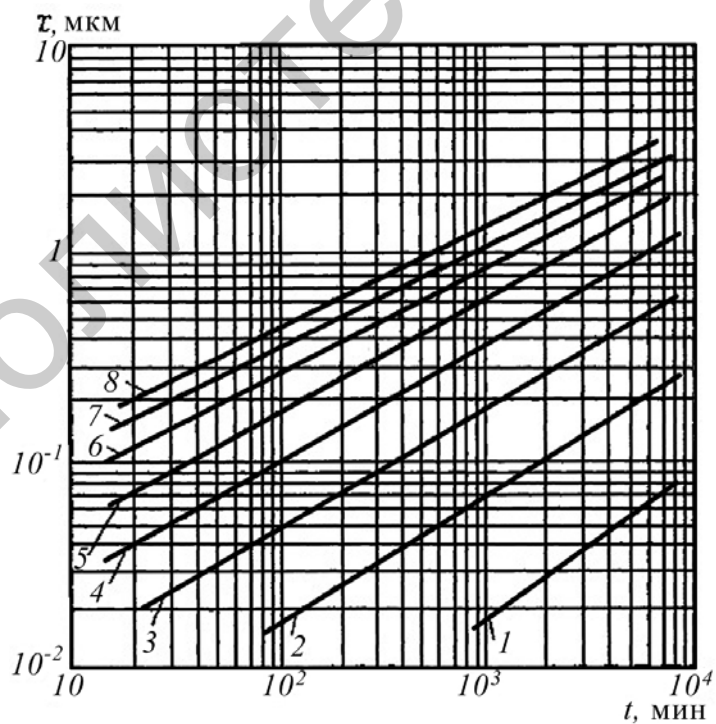


Рисунок 6.3 – Зависимость толщины пленки SiO_2 , выращенной в атмосфере сухого кислорода, от времени для следующих температур ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000; 5 – 1100; 6 – 1200; 7 – 1300; 8 – 1400

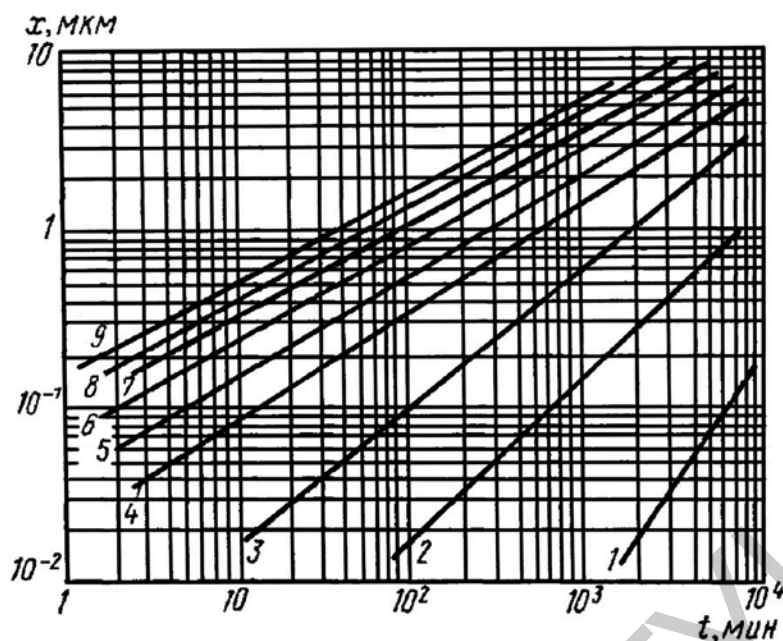


Рисунок 6.4 – Зависимость толщины пленки SiO_2 , выращенной в атмосфере водяного пара, от времени для следующих температур ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900; 5 – 1000; 6 – 1100; 7 – 1200; 8 – 1300; 9 – 1400

Кроме температуры и окислительной среды на скорость роста слоя SiO_2 влияет давление газа-окислителя. Повышение давления увеличивает концентрацию молекул окислителя, растворенных в приповерхностном слое, тем самым увеличивается градиент концентрации молекул в слое SiO_2 , а значит, и скорость диффузии. Окисление при повышенном давлении водяного пара (ускоренное гидротермальное окисление) позволяет получать оксидные пленки толщиной 2–3 мкм. Недостатком метода является необходимость использования герметичных и высокопрочных реакторов вместо технологичных проточных систем.

Наиболее часто используется толщина оксидной пленки, составляющая десятые доли микрометра, а верхний практический предел по толщине для обычного термического окисления составляет 1–2 мкм.

На скорость роста слоя SiO_2 оказывает влияние кристаллографическая ориентация кремниевой пластины. Окисление на пластине с ориентацией (111) происходит быстрее, чем с ориентацией (100). Влияние ориентации особенно заметно при относительно низких температурах. Так, например, при $T = 700^{\circ}\text{C}$ отличие в скорости окисления составляет 40 %, а при $T = 1200^{\circ}\text{C}$ всего 2 %. Зависимость скорости окисления от кристаллографической ориентации объясняется тем, что различным кристаллографическим направлениям пластины соответствует разное количество связей $\text{Si} - \text{Si}$.

Большое влияние на скорость роста слоя SiO_2 оказывает концентрация легирующей примеси в исходной пластине кремния. Для одних примесных атомов растворимость в Si выше, чем в SiO_2 , поэтому при термическом окислении растущий оксид оттесняет примесные атомы в глубь пластины

кремния. В результате оксидный слой обедняется данными примесными атомами.

Пример 6.1 Определить время, необходимое для получения пленки SiO_2 толщиной 2 мкм при температуре 920 °С методом термического окисления в парах воды при атмосферном давлении и при давлении 20 атм (2 МПа). Параболические константы $B_{\text{атм}} = 0,203$ мкм²/ч, $B_{2\text{МПа}} = 3$ мкм²/ч (см. рисунок 6.3).

Решение:

1 Для этого случая воспользуемся эмпирической формулой (6.13) при условии, что $\tau = 0$. Так как в первом случае необходимо рассчитать время окисления при атмосферном давлении в парах воды при температуре 920 °С, то уже рассчитанные значения B , A , B / A можно взять из таблицы 6.2:

$$t = \frac{z_0^2}{B} + \frac{z_0}{B/A} = \frac{2^2}{0,203} + \frac{2}{0,406} = 24,63 \text{ ч.}$$

2 При давлении 20 атм = 2 МПа:

$$B_{2\text{МПа}} = 3 \text{ мкм}^2/\text{ч.}$$

Требуется рассчитать параметр B / A . Для влажного кислорода: $C_2 = 8,95 \cdot 10^7$ мкм/ч, $E_2 = 1,97$ эВ, $k = 8,6 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, $T = 920 + 273 = 1173$ К. Тогда

$$B/A = C_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} = 8,95 \cdot 10^7 \cdot 2,71^{-\frac{1,97}{8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1173}} = 0,4348 \text{ мкм/ч.}$$

Рассчитаем время окисления при давлении 2 МПа, используя полученные данные:

$$t = \frac{z_0^2}{B} + \frac{z_0}{B/A} = \frac{2^2}{3} + \frac{2}{0,4348} = 5,9 \text{ ч.}$$

Таким образом, при окислении под давлением приблизительно на порядок можно сократить время окисления, что широко используется на практике.

Пример 6.2 Определить толщину формируемого слоя окисла в парах воды за 3 ч при температуре 900 °С и атмосферном давлении ($B_{\text{атм}} = 0,336$ мкм²/ч).

Решение:

Для решения воспользуемся уравнением (6.9):

$$z_0^2 + A \cdot z_0 = B(t + \tau).$$

В данном случае величиной τ можно пренебречь. Исходя из этого выразим z_0 :

$$z_0 = -\frac{A}{2} + \frac{\sqrt{A^2 + 4Bt}}{2}.$$

Для решения уравнения необходимо определить коэффициент A . Известно, что для влажного окисления $C_1 = 2,24 \cdot 10^2$ мкм²/ч, $C_2 = 8,95 \cdot 10^7$ мкм/ч, $E_1 = 0,71$ эВ, $E_2 = 1,97$ эВ.

Подставляя в выражение для линейной константы B/A известные величины, получим

$$B/A = C_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} = 8,95 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{1,97}{8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1173}} = 0,295 \text{ мкм/ч},$$

$$A = \frac{B}{0,295} = 1,138 \text{ мкм}.$$

Зная величины A и B , можем вычислить z_0 :

$$z_0 = -\frac{1,138}{2} + \frac{\sqrt{1,138^2 + 4 \cdot 0,336 \cdot 3}}{2} = 0,585 \text{ мкм}.$$

Результат эмпирических вычислений можно сравнить с данными графика на рисунке 6.4, где представлена зависимость толщины пленки SiO_2 , выращенной в атмосфере водяного пара, от времени для различных температур.

Пример 6.3 Определить время формирования пленки оксида кремния толщиной 0,5 мкм методом термического окисления в сухом кислороде при атмосферном давлении и температуре 1200 °С, $B_{\text{атм}} = 0,045$ мкм²/ч, $B/A = 0,3$ мкм/ч, $\tau = 0,027$ ч.

Решение:

Для решения воспользуемся уравнением (6.13):

$$t + \tau = \frac{z_0^2}{B} + \frac{z_0}{B/A}.$$

Зная толщину окисла и значения констант, получим следующее выражение:

$$t + \tau = \frac{0,5^2}{0,045} + \frac{0,5}{0,3} = 7,22 \text{ ч.}$$

Выразим время:

$$t = 7,22 - \tau = 7,22 - 0,027 \approx 7,2 \text{ ч.}$$

Для выполнения практического занятия необходимо получить задание у преподавателя.

Библиотека БГУИР