

## 2.1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

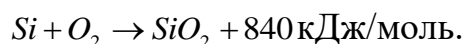
Оксид кремния  $SiO_2$ , полученный методом термического окисления, широко используется в технологии интегральных микросхем для различных целей:

- пассивации поверхности интегральных структур;
- изоляции приборов в схеме;
- маскирования поверхности полупроводника при диффузии и ионном легировании;
- в качестве подзатворного диэлектрика в МДП-приборах и структурах.

Механизм роста окисных пленок и их свойства в ряде случаев имеют определяющее влияние на параметры приборов и схем, вследствие чего необходимо обеспечить их контролируемое и воспроизводимое формирование. Это может быть достигнуто лишь на основе глубокого понимания физико-химических процессов роста окисла и зависимости физических характеристик от технологических условий окисления.

Окисление кремния при комнатной температуре

Оксид кремния образуется уже при комнатной температуре в результате адсорбции кислорода на поверхности кремния, например, сразу после травления полупроводника. Адсорбированный монослой кислорода взаимодействует с кремнием с образованием окисла и выделением значительного количества тепла:



При этом адсорбированные атомы кислорода в силу их высокой электроотрицательности захватывают электроны из кремния и заряжаются отрицательно, а атомы кремния - положительно. После образования монослоя окисла кремния при дальнейшей адсорбции кислорода электроны из подложки кремния туннелируют через образовавшуюся диэлектрическую пленку, в результате чего возникает двойной электрический слой (отрицательно заряженные атомы кислорода на поверхности окисла и положительно заряженные атомы кремния на поверхности кремния). Так как диэлектрик очень тонкий, между ними создается электрическое поле, напряженность которого достигает  $10^7$  В/см, что достаточно для отрыва атома кремния от решетки. Ионы кремния дрейфуют через оксид к его поверхности, где вступают в реакцию с кислородом, так что образуется очередной слой окисла. Вновь адсорбируется кислород на поверхности окисла, заряжается отрицательно за счет туннелирования электронов из подложки, опять возникает двойной электрический слой и электрическое поле, вырывающее ионы кремния и вытягивающее их через оксид. Этот процесс продолжается до толщин окисла порядка 10 нм.

Величина электрического поля  $E$  определяется потенциалом ионизированных атомов кислорода, в оксиде возникает разность потенциалов  $U$ , не

зависящая от толщины окисла  $x$ . Скорость роста окисла имеет экспоненциальную зависимость от напряженности электрического поля для иона кремния, находящегося на расстоянии  $A$  от границы  $Si - SiO_2$ :

$$\frac{dx}{dt} = \exp(aeE / kT) = \exp(aeU / kTx),$$

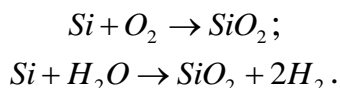
где  $e$  - заряд электрона;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура. Поэтому с увеличением толщины окисла  $x$  скорость его роста экспоненциально уменьшается. При этом растет также толщина барьера для туннелирования электронов, уменьшая вероятность протекания этого процесса.

Вследствие этих причин толщина пленки окисла, вырастающего при комнатной температуре (естественный или первоначальный окисел), ограничивается толщиной 5-10 нм. Малая толщина и низкое качество этого окисла не позволяют использовать его в технологии интегральных микросхем. Высококачественный окисел может быть получен лишь при окислении кремния при высокой температуре от 700 до 1150 °С.

#### Физический механизм роста окисла при высокой температуре

Особенности процесса термического окисления кремния во многом определяются структурой и свойствами образующейся стеклообразной пленки двуокиси кремния. Окисел обладает открытой пространственно-полимерной структурой с прочными связями  $\equiv Si - O - Si \equiv$  и, с одной стороны, имеет высокую проницаемость, с другой стороны, является одним из лучших диэлектриков с очень высоким сопротивлением, вплоть до температур, близких к температуре плавления. Поэтому процесс окисления кремния не может быть аналогичен процессам окисления металлов, где рост окисла предполагается за счет отрыва металлических ионов и их диффузии в растущем окисле.

Рост окисла кремния  $SiO_2$  происходит на границе раздела кремний - окисел в атмосфере сухого кислорода или паров воды согласно реакциям



При этом граница двух фаз  $Si - SiO_2$  движется в глубь полупроводника, часть кремния поглощается окислом.

Толщина пленки  $SiO_2$ , равная  $x$ , поглощает слой кремния толщиной 0,44  $x$ . Таким образом, можно считать, что толщина окисла примерно в два раза больше толщины поглощенного им кремния.

Высокотемпературный процесс окисления кремния рассматривается обычно состоящим из двух этапов: диффузии окисляющих частиц через

растущий окисел и их химического взаимодействия с кремнием на границе раздела двух фаз  $Si - SiO_2$ .

Диффундирующими частицами в случае окисления в сухом кислороде считаются либо молекулы кислорода  $O_2$ , либо атомы кислорода.

При окислении в парах воды окисляющими частицами могут быть молекулы воды  $H_2O$ , а также ионные пары  $H_3O^+$  и  $OH^-$ .

### Структура окисла кремния

По современным представлениям структура аморфного окисла кремния - кварцевого стекла - это разупорядоченная трехмерная сетка состоящих из кремния и кислорода тетраэдров, которые соприкасаются только своими вершинами, но не ребрами или гранями (рис.2.1).

Каждый атом кремния в сетке является центром тетраэдра, в вершинах которого расположены четыре атома кислорода. Каждый такой атом кислорода связан с двумя атомами кремния. Среднее расстояние  $Si-O$  равно 1,62Å, средний размер связи  $O-O$ , являющейся ребром тетраэдра, равен 2,65Å, среднее расстояние  $Si-Si$  составляет 3,00Å. Угол  $Si-O-Si$  равен  $143 \pm 17^\circ$ . Тетраэдры в кварцевом стекле и кристаллическом кварце подобны, но в стекле они образуют неупорядоченную сетку, а в кристаллическом кварце - правильную решетку.

Даже в кварцевом стекле многие тетраэдры группируются в шестиугольные кольца, характерные для кристаллического кварца. Сетка тетраэдров не является совершенно хаотичной: в ней может существовать значительный ближний порядок вплоть до образования областей кристалличности размером от 1 до 10 нм. Поэтому для описания структуры стекол пользуются терминами "решетка кварца", "вакансия", "межузельные атомы".

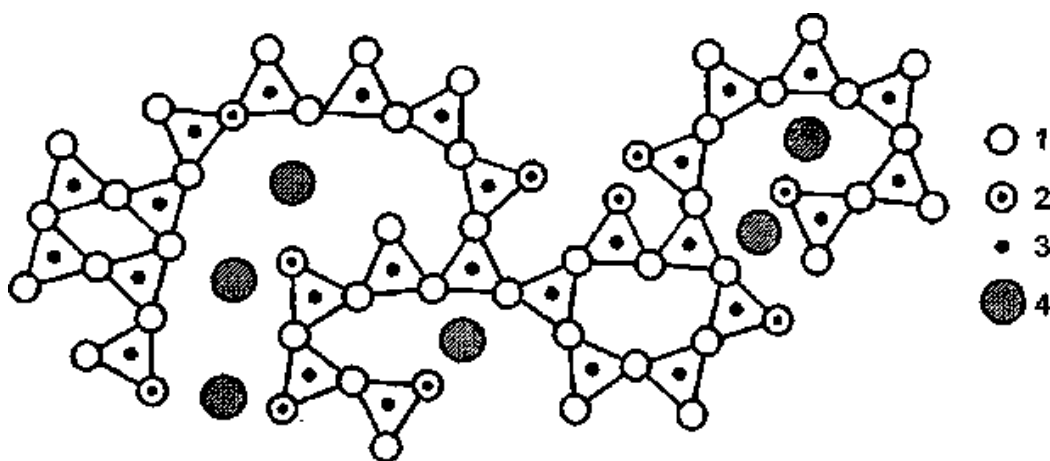


Рис.2.1. Структура двуокиси кремния (двумерная модель): 1 - мостиковый кислород; 2 - немостиковый кислород; 3 - модификатор; 4 - стеклообразователь

Обычно как в стекле, так и в кристаллическом кварце каждый атом кислорода, соединенный с двумя атомами кремния, называется мостиковым. В кварцевом стекле некоторые атомы кислорода соединены только с одним атомом кремния; такие атомы кислорода называются немостиковыми. Атомы кремния не могут передвигаться без разрушения четырех связей с кислородом, тогда как мостиковые кислородные атомы связаны только с двумя атомами кремния. Немостиковые атомы кислорода, связанные только с одним атомом кремния, могут двигаться в решетке свободнее.

Если в кварцевом стекле, кроме кремния и кислорода, содержатся другие элементы, стекло называют несобственным. Примеси делятся на два типа - стеклообразующие элементы и модификаторы.

Стеклообразующие элементы в кварцевом стекле могут заменять кремний при построении решетки. Важными стеклообразующими примесями являются бор, фосфор и алюминий. Их валентность отличается от валентности кремния. Например, бор имеет валентность три и в  $B_2O_3$  окружен только тремя кислородными атомами. Однако в кварце координационное число (число ближайших соседей - атомов кислорода) бора изменяется до четырех, что приводит к возникновению зарядовых дефектов. Фосфор меняет координационное число с пяти до четырех. Так образуется недостаток (в присутствии бора) или избыток кислорода (в присутствии фосфора) в решетке кварцевого стекла.

Катионы-модификаторы (такие, как натрий, калий, свинец, и др.) в решетке кварцевого стекла играют роль примесей внедрения. В этой группе может оказаться также и алюминий. При введении модификаторов в форме окислов они ионизируются и отдают кислород в решетку. Металлический атом занимает междоузельное положение в решетке, а кислородный атом входит в решетку и образует два немостиковых атома там, где раньше был один мостиковый кислород (см. рис.2.1). Вода может входить в решетку стекла либо в виде гидроксильных групп, либо в виде молекул, либо в том и другом виде одновременно. К возникновению прочно связанной стабильной гидроксильной группы приводит также присоединение атома водорода к немостиковому кислороду.

Присутствие гидроксильных групп в окисле ведет к ослаблению структуры из-за разрушения одной из связей у мостикового кислородного атома с заменой кислорода на однократно связанную гидроксильную группу. Таким образом, мостиковые кислородные атомы превращаются в немостиковые гидроксильные группы.

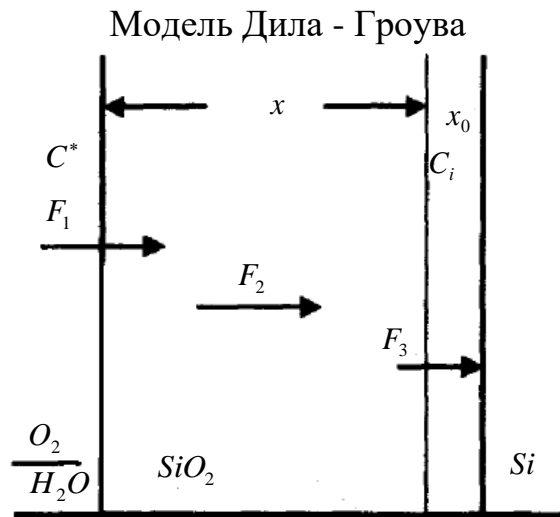


Рис.2.2. Диаграмма высокотемпературного окисления кремния

Первые попытки описания термического окисления кремния основывались на известных моделях роста окисла на металлах, в которых предполагалось, что при высоких температурах процесс окисления является следствием диффузии заряженных частиц - ионов и электронов - через растущую пленку. При этом скорость химической реакции считалась много большей скорости диффузионного процесса.

Основной моделью роста окисла является модель Дила-Гроува (Д-Г), рассматривающая процесс окисления состоящим из двух этапов - массопереноса окислителя в растущем окисле и протекания химической реакции кремния с окислителем. Модель предполагает три потока (рис.2.2):

1) массоперенос окислителя через внешнюю границу растущего окисла  $\text{SiO}_2$  из газовой фазы (поток  $F_1$ ):

$$F_1 = h(C^* - C_0),$$

где  $h$  - коэффициент переноса окисляющих частиц через внешнюю границу окисла;  $C^*$  и  $C_0$  - концентрации окисляющих частиц вне окисла и вблизи поверхности внутри окисла в любой момент времени окисления  $t$  ( $C_0$  принимается обычно равной предельной растворимости окислителя в  $\text{SiO}_2$ );

2) диффузию окисляющих частиц через окисел к границе раздела  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Si}$  (поток  $F_2$ ):

$$F_2 = D \frac{C_0 - C_i}{x}$$

где  $D$  - коэффициент диффузии окисляющих частиц;  $C_i$  - концентрация окислителя на границе  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Si}$ ;

3) химическую реакцию взаимодействия окислителя с кремнием (поток  $F_3$ ):

$$F_3 = kC_i,$$

где  $k$  - скорость реакции.

В условиях установившегося равновесия (поток  $F$   $F = F_1 = F_2 = F_3$ ) решается дифференциальное уравнение для скорости окисления:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{kC^* / N}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx}{D}}, \quad (2.1)$$

где  $N$  - число частиц окислителя, необходимое для создания единицы объема окисла.

Если ввести обозначения

$$A = 2D\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right), \quad B = \frac{2DC^*}{N}$$

то уравнение (2.1) примет вид:

$$dx/dt = B/(A + 2x). \quad (2.2)$$

Кремний легко окисляется при комнатной температуре, так что его поверхность всегда покрыта слоем окисла толщиной от 2 до 8 нм. Кроме того, термическое окисление может проводиться многократно. Для исследуемого процесса следует иметь в виду, что при  $t = 0$  на поверхности кремния уже мог быть слой окисла толщиной  $x_0$ . Поэтому интегрирование уравнения (2.2) ведется в пределах  $x_0 - x$ , и решение его имеет вид:

$$x^2 + Ax = B(t + t_0), \quad (2.3)$$

где  $t_0$  - время, соответствующее начальной толщине окисла  $x_0$ .

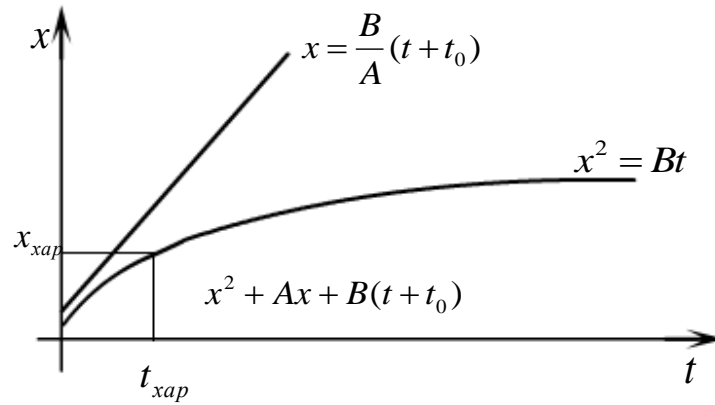


Рис.2.3. Зависимость толщины окисла кремния от времени окисления при высокой температуре

Зависимость толщины окисла от времени окисления при высокой (от 700 до 1200 °С) температуре изображена на рис.2.3. При малых временах окисления  $t \ll A^2 / 4B$  рост окисла описывается линейным законом

$$x = \frac{B}{A}(t + t_0) = k_l t, \quad (2.4)$$

при больших временах окисления  $t \gg A^2 / 4B$  - параболическим

$$x^2 = Bt \equiv k_p t, \quad (2.5)$$

где  $k_l$  и  $k_p$  - константы линейного и параболического роста соответственно. Имеется некоторое характерное время  $t_{xap}$ , при превышении которого линейный закон роста окисла переходит в параболический (см. рис.2.3).

Уравнение (2.3) можно записать также в виде

$$x^2 / B + (A / B)x = t \quad (2.6)$$

(если  $t_0 \ll t$ , то  $t_0$  можно не учитывать).

Поделив все части уравнения (2.6) на  $x$  и проведя небольшие преобразования, получим:

$$x = B(t / x - A / B). \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) есть уравнение прямой в координатах  $[x, t/x]$ , которая отсекает на оси абсцисс отрезок, численно равный обратной величине линейной константы  $A / B \equiv k_l$ , и имеет угол наклона, тангенс которого равен параболической константе роста окисла  $B \equiv k_p$ .

Модель Дила-Гроува описывает достаточно точно экспериментальные результаты в широком диапазоне температур и толщин окисла, за

исключением начального участка роста окисного слоя (особенно в сухом кислороде) толщиной примерно до 30 нм.

#### Кинетика роста окисла кремния

Анализ многочисленных экспериментов позволил установить общие закономерности окисления кремния, определить зависимость параболической и линейной констант  $k_p$  и  $k_l$ , а также скорости роста окисла  $dx/dt$  от условий окисления, выделить основные факторы, оказывающие определяющее влияние на эти величины. К таким факторам относятся:

- температура окисления;
- давление окислителя в окружающей среде;
- состав окружающей среды (наличие примесей в окисляющей среде);
- ориентация окисляемой поверхности кремния;
- уровень легирования и тип примеси в подложке;
- образование внутренних напряжений в окисле и кремнии;
- возникновение зарядов в окисле.

#### Влияние температуры окисления

В модели Д-Г параболическая константа роста  $k_p$  определяет процесс диффузионного массопереноса окислителя через растущую пленку и имеет размерность коэффициента диффузии [ $\text{см}^2/\text{с}$ ]. Этот процесс подчиняется статистике Больцмана и, следовательно, температурная зависимость  $k_p$  описывается уравнением Аррениуса с единой энергией активации:

$$k_p = k_{p0} \exp(-E_p / kT),$$

где  $k_{p0}$  константа;  $E_p$  - энергия активации переноса через окисел;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура (рис.2.4).



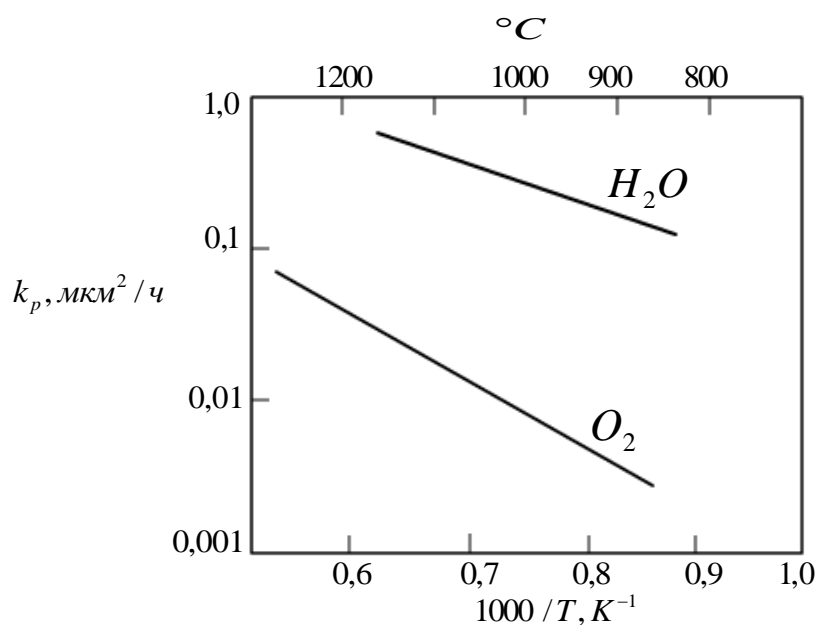


Рис.2.4. Зависимость параболической константы  $k_p$  закона Дила - Гроува от температуры при окислении кремния в пироженном паре и сухом кислороде

Величины энергии  $E_p$  для окисления в сухом кислороде и парах воды определены равными соответственно  $1,93 \cdot 10^{-19}$  и  $114 \cdot 10^{-19}$  Дж (или 1,24 и 0,71 эВ). Эти значения сравнимы с величинами энергий активации для коэффициентов диффузии кислорода и воды в кварцевом стекле (равными соответственно  $1,87 \cdot 10^{-19}$  и  $1,28 \cdot 10^{-19}$  Дж).

Линейная константа  $k_l$ , определяющая протекание химической реакции окисления, также подчиняется зависимости Аррениуса. Энергия активации этого процесса  $E_l$  для сухого кислорода и паров воды определена равной соответственно  $3,2 \cdot 10^{-19}$  и  $3,15 \cdot 10^{-19}$  Дж. Эти величины сравнимы с энергией разрыва связи кремний - кремний, равной  $2,93 \cdot 10^{-19}$  Дж (или 2,0 эВ) (рис.2.5).

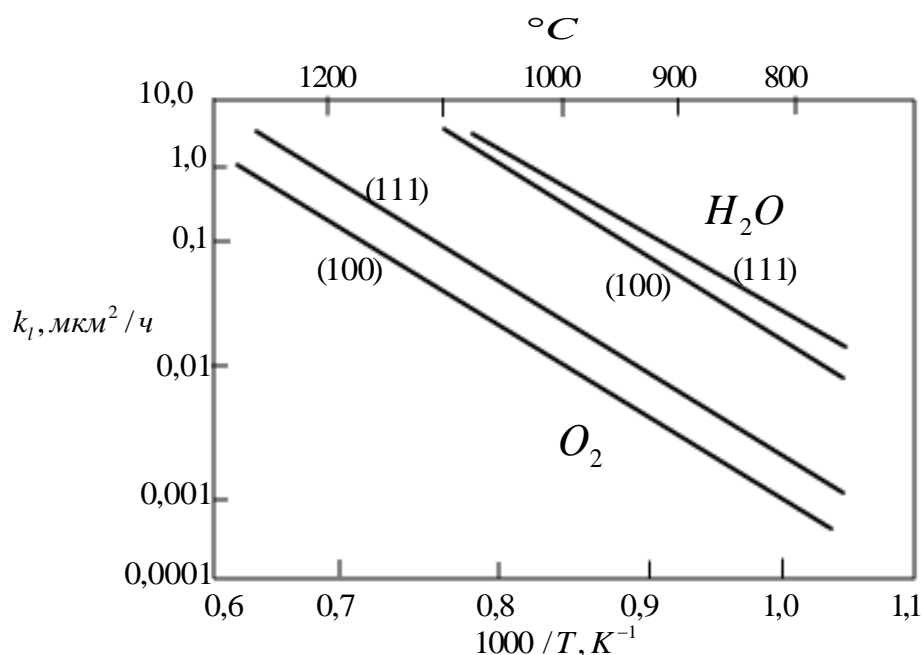


Рис.2.5. Зависимость линейной константы  $k_l$  от температуры при окислении кремния (111) и (100) в пирогенном паре и сухом кислороде

#### Влияние парциального давления окислителя

Константа  $k_p$  в модели Д-Г линейно зависит от парциального давления окислителя, вследствие чего может быть использован закон Генри:

$$C = HP_s,$$

где  $C$  - концентрация окислителя;  $H$  - постоянная Генри;  $P_s$  - парциальное давление окислителя. Экспериментально показано, что в диапазоне температур 850 - 1000 °С при давлениях порядка  $10^4$  -  $10^6$  Па закон Генри соблюдается. Это свидетельствует о том, что диссоциация молекул окислителя на границе газ -  $SiO_2$  отсутствует, следовательно, через окисел идет диффузия и сухого кислорода, и воды в молекулярной форме.

Для линейной константы зависимость от давления окислителя оказалась также линейной, только в узком диапазоне высоких температур (1000 - 1200 °С) и давлений  $(0,1 - 1,0) \cdot 10^5$  Па окислителя. Более точная зависимость может быть описана соотношением  $k_l \sim P^n$ . Для окисления в сухом  $O_2$ , по данным различных экспериментов, показатель  $n$  меняется от 0,59 до 0,70 при температурах до 900 °С и от 0,8 до 1,0 при более высоких температурах. Кроме того,  $n$  зависит от ориентации подложки, что может быть связано с промежуточным этапом реакции  $O_2$  с  $Si$ , хемосорбцией кислорода, а также участием в реакции, помимо молекулярного, и атомарного кислорода.

При окислении в парах воды или влажном кислороде ( $H_2O + O_2$ ) во всем диапазоне температур и давлений порядка 105 Па  $n = 1/2$ .

#### Влияние ориентации подложки

Ориентация поверхности кремния во всем температурном интервале, используемом в технологии получения окисных пленок, не оказывает влияния на величину параболической константы  $k_p$ , поскольку константа определяется диффузионным процессом движения частиц через окисел.

Что же касается линейной константы  $k_l$ , то ее зависимость от ориентации подложки весьма существенна, особенно при низких температурах:  $k_l(111) > k_l(110) > k_l(100)$  при окислении в любой среде.

Ориентационная зависимость  $k_l$  определяется различием энергий активации окисления на поверхностях с разной кристаллографической ориентацией, связанной с различным количеством и направлениями связей на поверхности  $Si$ , т.е. числом реакционноспособных мест (рис.2.6).

Доступность связи для кислорода определяется углом связи с плоскостью поверхности подложки. Наибольший угол ( $90^\circ$ ) имеют поверхностные атомы на плоскости (111), что, видимо, и способствует большей скорости взаимодействия этой плоскости с окислителем, так как имеется возможность заполнения практически всех свободных связей.

Ориентационная зависимость скорости окисления проявляется лишь при низких температурах окисления, когда скорость роста  $SiO_2$  лимитируется протеканием химической реакции, т.е. основную роль играет линейный закон роста окисла.

Эта зависимость показана на рис.2.7 Рис для сухого кислорода при температуре 1073.

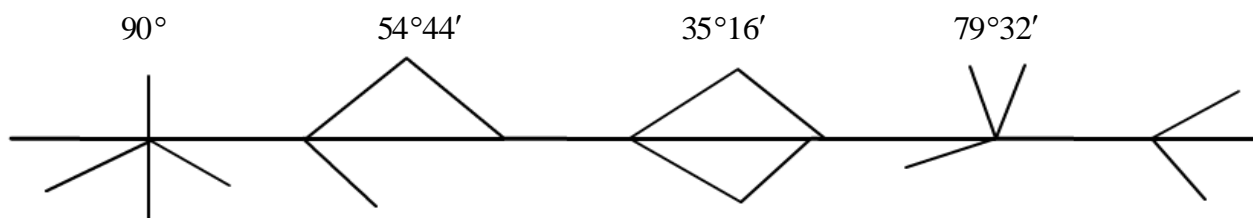


Рис. 2.6. Направление связей поверхностных атомов кремния с различной кристаллографической ориентацией

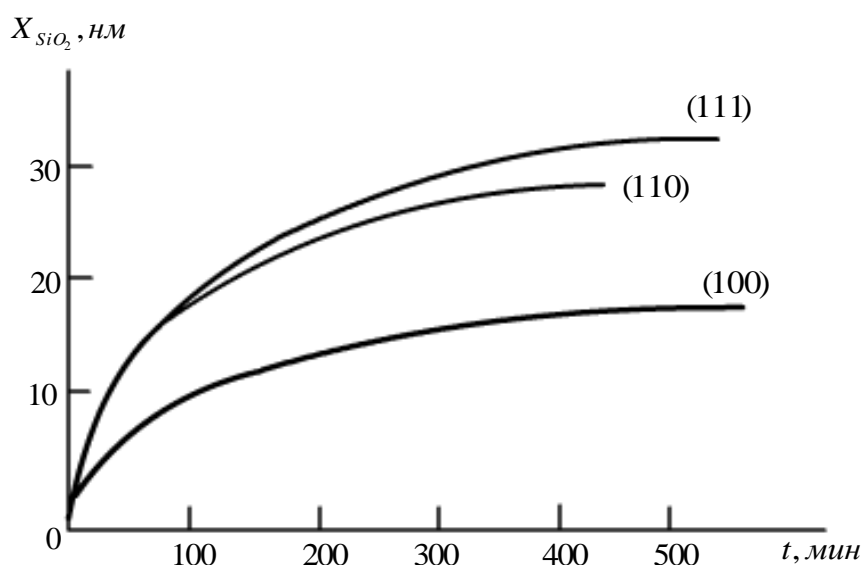


Рис. 2.7. Зависимость толщины окисла от времени окисления кремния с различной кристаллографической ориентацией

#### Влияние типа и концентрации примеси в подложке

Во время роста окисла на легированном кремнии происходит сегрегация примеси на границе раздела  $Si - SiO_2$ . В зависимости от величины коэффициента сегрегации, определяемого как отношение равновесных концентраций примеси при данной температуре в кремнии и окисле

$$m = C_{Si} / C_{SiO_2},$$

примесь будет либо оттесняться в кремний ( $m > 1$ ), либо накапливаться в окисле ( $m < 1$ ). Известно, что для бора  $m \approx 0,3$ , а для доноров (фосфора и мышьяка)  $m \approx 10$ . Если концентрация примеси в кремнии мала ( $C_{Si} \leq 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ ), в растущем окисле она также невелика. При высокой концентрации примеси в кремнии ( $C_{Si} \geq 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ ) в окисел встраивается значительное количество примесных атомов, разрыхляя его структуру и облегчая диффузию

окислителя. Вследствие этого может несколько увеличиваться параболическая константа роста окисла, практически заметным ее рост становится лишь при больших концентрациях бора в кремнии. Сегрегация бора окислом увеличивается при окислении во влажной атмосфере за счет быстрого роста окисла, особенно при невысоких температурах (меньше 1000 °С) из-за малого коэффициента диффузии примеси в кремнии, когда она не успевает уйти в объем полупроводника из сильнолегированного поверхностного слоя.

Влияние бора на величину линейной константы скорости роста окисла незначительно. Поэтому скорость окисления кремния, легированного бором, от концентрации примеси зависит слабо. Иначе проявляется влияние концентрации донорных примесей, особенно фосфора, на скорость окисления кремния. При низкой ( $\ll 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ ) концентрации фосфора в кремнии как параболическая, так и линейная константы скорости роста не зависят от концентрации примеси. Высокая концентрация фосфора на параболическую константу также влияет очень слабо, поскольку при окислении фосфор слабо перераспределяется в окисел, интенсивно оттесняясь в кремний.

Что же касается линейной константы роста, то она сильно зависит от концентрации фосфора, особенно при низких температурах, когда окисление лимитируется скоростью химической реакции на границе раздела  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  (рис.2.8).

Наблюдаемые явления объясняются моделью, которая предполагает, что при оттеснении фосфора в кремний во время окисления растет концентрация вакансий вблизи границы раздела  $\text{Si} - \text{SiO}_2$ , что облегчает протекание химической реакции окисления.

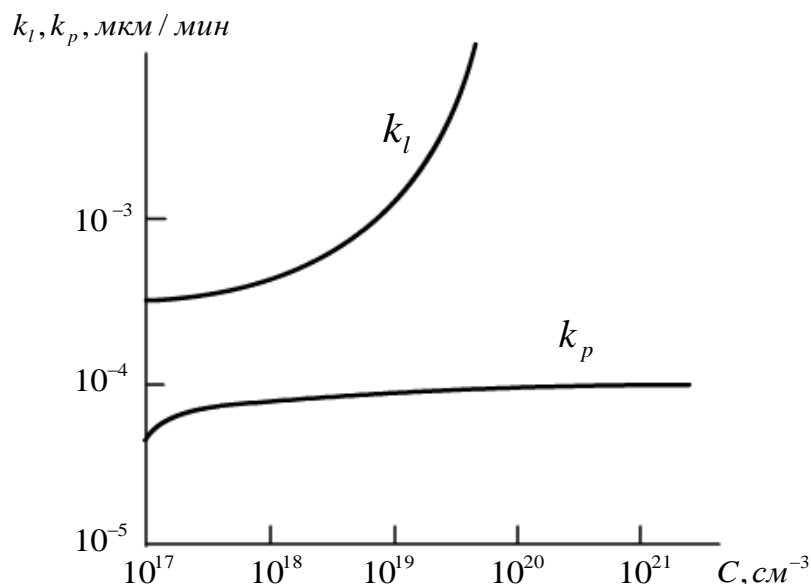


Рис.2.8. Зависимость параболической и линейной констант скорости окисления в сухом кислороде от концентрации примеси (фосфор) в подложке ( $T = 1173 \text{ K}$ )

Однако для мышьяка, имеющего примерно такой же, как и фосфор, коэффициент сегрегации, приведенная модель оказалась несостоятельной. Эксперименты показали, что при окислении диффузия мышьяка замедляется. Предполагается, что в этом случае, помимо вакансий, могут генерироваться междоузельные атомы кремния, рекомбинирующие с вакансиями и тем самым уменьшающие концентрацию последних.

### Оборудование для окисления кремния

Установка для окисления представляет собой систему, в которой используется сухой или влажный кислород. Во втором случае кислород сначала пропускают через водяную баню, а затем направляют в печь для окисления пластин (рис.2.9). Содержание влаги в потоке газа определяется температурой водяной бани и скоростью потока. Так как окисление в водяных парах происходит гораздо быстрее, чем в сухом кислороде, содержание влаги в потоке газа-носителя (кислорода) является наиболее важным фактором, обуславливающим скорость окисления при заданных значениях времени и температуры.

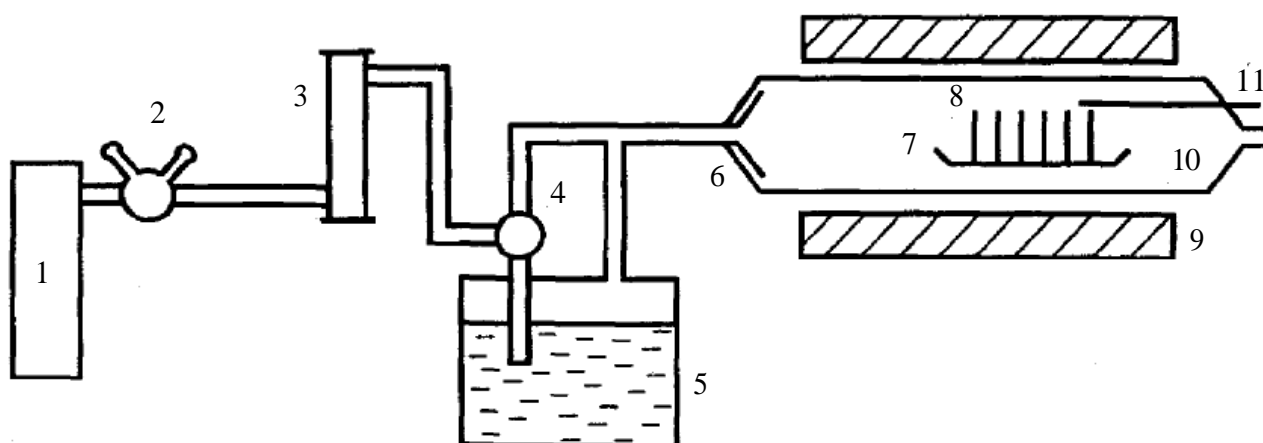


Рис.2.9. Схема установки для термического окисления кремния во влажном кислороде: 1 - баллон с кислородом; 2 - редуктор; 3 - ротаметр; 4 - двухходовый кран; 5 - барбатор или водяная баня; 6 - кварцевый шлиф; 7 - кварцевая лодочка; 8- пластины кремния; 9- трубчатая печь; 10- кварцевый реактор; 11-термопара

Основное отличие окисления во влажном кислороде от окисления в сухом кислороде или парах воды, заключается в том, что концентрацию окислителя можно легко изменять от величины, соответствующей 100% содержания кислорода, до величины, соответствующей 100% содержания паров воды.

Слои  $SiO_2$ , выращенные не только в парах воды, но и во влажном кислороде, и содержащие воду, обладают худшими электрическими и защитными свойствами, чем слои, выращенные в сухом кислороде. Поэтому на практике в большинстве случаев используются комбинированные режимы окисления - чередование этапов выращивания окисла в сухом и влажном кислороде. Этап окисления во влажном кислороде обеспечивает высокую скорость роста пленки, что очень важно, так как сокращается время высокотемпературной операции, а этап окисления в сухом кислороде обеспечивает удаление воды из слоя  $SiO_2$ . Кроме того, во время этого этапа происходит дополнительный рост слоя окисла и, главное, уплотнение выращенного на первом этапе слоя, а также заращивание имеющихся в нем пустот и других дефектов.