

На правах рукописи

Дусь Андрей Игоревич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ФИКСИРОВАННОГО
ЗАРЯДА**

Специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук, профессор Александров Олег Викторович

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Барабан Александр Петрович
кандидат технических наук, ст. науч. сотр. Авров Дмитрий Дмитриевич

Ведущая организация – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
(г. Санкт-Петербург).

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2010 г. в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.04 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций

В. А. Мошников

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Диоксид кремния остается основным диэлектриком в современных кремниевых интегральных микросхемах (ИМС). С увеличением степени интеграции толщина используемых пленок диоксида кремния уменьшается до единиц-десятков нанометров и от них в значительной степени зависит качество и надежность полупроводниковых приборов. Для получения структур кремний-диоксид кремния (Si-SiO_2) с наилучшими электрофизическими параметрами - малой величиной фиксированного заряда и низкой плотностью поверхностных состояний – используют термическое окисление кремния. Процесс термического окисления кремния играет важнейшую роль в области фундаментальных исследований и практического применения полупроводниковых приборов. Знание механизма рассматриваемого процесса позволяет оптимизировать формирование структуры Si-SiO_2 .

В процессе термического окисления кремния проявляется ряд физических эффектов, связанных со свойствами диоксида кремния. Один из таких эффектов проявляется в аномально высокой по сравнению с рассчитанной по классической линейно-параболической модели Дила-Гроува [1,2] скорости окисления на начальной стадии, когда толщина растущего слоя диоксида кремния не превышает 30÷40 нм. Для описания роста диоксида кремния на начальном этапе термического окисления в сухом кислороде был предложен целый ряд моделей, представляющих собой различные модификации линейно-параболической модели Дила-Гроува с привлечением дополнительных механизмов ускорения. Необходимо однако отметить, что привлекаемые механизмы ускорения, такие как, например, перенос окислителя по микропорам и микроканалам, образование пространственного заряда и внутреннего электрического поля в оксиде, тунелирование электронов из кремния на поверхность диоксида не нашли экспериментального подтверждения [3,4].

Для получения ультратонких слоев диоксида кремния толщиной в единицы-десятки нанометров методом используют так называемое быстрое термическое окисление (БТО) с помощью мощных ламп накаливания или графитовых нагревателей. Исследования показали, что кинетика БТО кремния так же не может быть описана на основе модели Дила-Гроува.

Значительное влияние на кинетику термического окисления оказывает кристаллографическая ориентация кремниевой подложки. При небольших толщинах оксида соотношение между скоростями окисления в сухом кислороде или водяном паре пластин кремния простых ориентаций имеет вид: $v(110) > v(111) > v(100)$. С ростом толщины диоксида кремния наблюдается явление пересечения ориентационных зависимостей, которое не находит объяснения в рамках линейно-параболических моделей.

Другим эффектом, возникающим при термическом окислении, является эффект памяти, заключающийся в зависимости скорости окисления на

последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. Из всех многочисленных моделей термического окисления кремния этот эффект может быть объяснен только на основе влияния внутренних механических напряжений в системе Si–SiO₂ на скорость окисления и их вязкоупругой релаксации в аморфном диоксиде кремния.

В настоящее время для описания вышеперечисленных эффектов, включая процесс БТО, используются различные полуэмпирические модели, опирающиеся на линейно-параболическую модель Дила-Гроува, в которой коэффициент диффузии кислорода полагается постоянным. Существенным недостатком линейно-параболических моделей является также и то, что реакция взаимодействия кислорода с кремнием полагается происходящей на плоской межфазной границе кремний-диоксид кремния. Это не соответствует многочисленным экспериментальным данным, указывающим на существования переходного слоя между кремнием и стехиометрическим диоксидом [3,4].

Также остается открытым вопрос о природе и механизме формирования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния, определяющего электрофизические характеристики МФГ Si–SiO₂, пороговое напряжение и передаточные характеристики МОП транзисторов и ИМС на их основе. Ранние качественные модели связывали появление фиксированного заряда с наличием в приграничном слое SiO₂ примесей металлов, заряженных атомов недоокисленного кремния или кремний-кислородных комплексов. Однако эти представления находят лишь частичное экспериментальное подтверждение. Дальнейшие исследования показали, что появление фиксированного заряда связано непосредственно с процессом окисления [3,4]. Установлена связь фиксированного заряда с парциальным давлением кислорода и скоростью окисления. Это позволило предположить, что механизм образования фиксированного заряда такой же, как и рост окислительных дефектов упаковки, а также ускоренная окислением диффузия легирующих примесей. Таким механизмом является генерация междоузельных атомов (МА) кремния на межфазной границе Si–SiO₂, причиной которой является несоответствие молекулярных объемов Si и SiO₂.

Цель работы

1. Разработка адекватной физической модели термического окисления кремния и количественное описание на ее основе особенностей процесса термического окисления кремния.
2. Разработка количественной модели образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния.

Задачи диссертационной работы

1. Моделирование роста термического диоксида кремния на начальном и последующих этапах в рамках «объемной» модели, учитывающей существование переходного слоя и внутренних механических напряжений.
2. На основе разработанной «объемной» модели:

а) анализ особенностей процесса обычного и быстрого термического окисления кремния в сухом кислороде;

б) количественное описание эффекта памяти при многостадийном термическом окислении;

в) анализ влияния ориентации кремниевой подложки на кинетику термического окисления.

3. Моделирование кинетики формирования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния на основе генерации на границе раздела Si–SiO₂ собственных междоузельных атомов кремния.

Научная новизна работы

1. Разработана новая модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции, учитывающая влияние внутренних механических напряжений в диоксиде. Модель позволяет описать экспериментальные данные по кинетике термического окисления кремния в сухом кислороде в широком диапазоне температур и толщин, включая начальный этап, без привлечения дополнительных механизмов, ускоряющих окисление.

2. Показано, что кинетика быстрого термического окисления определяется коэффициентом диффузии окислителя в напряженном диоксиде кремния на границе реакционной зоны, который за время БТО не успевает срелаксировать до значения коэффициента диффузии в плавленом кварце.

3. Показано, что эффект памяти, заключающийся в зависимости скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии, определяется продолжающейся релаксацией коэффициента диффузии окислителя в ранее сформированном диоксиде.

4. Показано, что ориентационная зависимость скорости окисления определяется влиянием кристаллографической ориентации монокристаллической подложки на свойства диоксида кремния. При малых временах окисления или толщинах оксида – влиянием ориентации на коэффициент диффузии окислителя на границе с реакционной зоной, а при больших временах окисления или толщинах оксида – влиянием ориентации на время релаксации.

5. Разработана новая «инжекционная» модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния, учитывающая генерацию и диффузию собственных междоузельных атомов кремния в диоксиде. Модель позволяет объяснить уменьшение фиксированного заряда в диоксиде кремния при увеличении температуры окисления и при отжигах (треугольник Дила).

Практическая значимость работы

Результаты данной работы могут быть использованы при разработке программ физико-технологического моделирования, а также при расчете и проведении технологических процессов изготовления ИМС в полупроводниковом производстве:

- для расчета кинетики термического окисления кремния в широком диапазоне температур и толщин;
- для расчета кинетики роста диоксида кремния при быстром термическом окислении;
- для расчета кинетики роста диоксида кремния при многостадийном термическом окислении;
- для расчета кинетики роста пленок диоксида кремния на кремниевых подложках различных ориентаций;
- для расчета фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния при различных режимах окисления и отжига.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается соответствием результатов численного анализа литературным экспериментальным данным, физической обоснованностью используемых параметров, а также апробацией разработанных моделей на международных, всероссийских и вузовских научных конференциях.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по термическому окислению кремния в сухом кислороде могут быть описаны в рамках предложенной «объемной» модели, учитывающей влияние внутренних механических напряжений в диоксиде кремния, в широком диапазоне температур и толщин.
2. Скорость быстрого термического окисления кремния объясняется пониженным коэффициентом диффузии окислителя в напряженном диоксиде кремния на границе реакционной зоны.
3. Кинетика окисления кремния и эффект памяти при многостадийном процессе определяются продолжающейся релаксацией коэффициента диффузии окислителя в объеме диоксида кремния.
4. Ориентационная зависимость скорости окисления кремния определяется свойствами диоксида. При малых временах окисления или толщинах диоксида – коэффициентом диффузии окислителя на границе с реакционной зоной, при больших временах или толщинах диоксида – характеристическим временем релаксации коэффициента диффузии окислителя.
5. «Инжекционная» модель, учитывающая генерацию и диффузию собственных междоузельных атомов кремния, позволяет объяснить поведение фиксированного заряда в диоксиде кремния при окислении и отжигах (треугольник Дила).

Апробация работы

Результаты исследований, изложенные в диссертации, докладывались на Международных, Всероссийских и Вузовских конференциях, в том числе, на 3-й, 4-й и 5-ой Всероссийских конференциях «Физико-химические

процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границ» (2006, 2008, 2010, Воронеж); 8-ой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (2006, Санкт-Петербург); 11-ой Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2008)» (2008, Санкт-Петербург); 5-ой Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2008» (2008, Черноголовка); 7-ой Всероссийской конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (2009, Воронеж), 63-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ (2010, Санкт-Петербург).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них – 4 статьи в научных журналах из перечня ВАК, 2 статьи – в других изданиях, 6 работ – в материалах и трудах Всероссийских и Международных научно-технических конференций, 1 статья принята к печати.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из 6 глав, введения, заключения, списка литературы, включающего 132 наименований. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста и содержит 26 рисунков.

Содержание работы

В первой главе «Введение» дано обоснование актуальности исследуемых проблем, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

Во второй главе «Обзор литературы» представлен обзор литературных данных по современному состоянию исследуемых в диссертационной работе проблем. Обобщены сведения о механизмах и особенностях термического окисления кремния, в частности, особое внимание уделено кинетике образования тонких пленок диоксида кремния в сухом кислороде. Проведен критический анализ имеющихся литературных данных по моделированию кинетики обычного, быстрого и многостадийного термического окисления. Подробно рассмотрены работы по влиянию кристаллографической ориентации кремния на скорость формирования диоксида. Проанализированы различные подходы к объяснению природы и механизма образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния.

На основе обзора литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В третьей главе «Методы решения диффузионно-кинетических уравнений» описаны используемые в работе численные методы решения диф-

фузионных уравнений с кинетическими членами. Приведено описание метода конечных разностей и семейства шеститочечных схем.

В четвертой главе «Модель термического окисления кремния» разработана новая модель термического окисления на основе объемной реакции с учетом внутренних механических напряжений в диоксиде и их релаксации.

В предлагаемой модели полагается, что реакция окисления происходит не на плоской границе, а в объеме реакционной зоны между Si и стехиометрическим SiO₂. При окислении в сухом кислороде между атомами кремния и молекулами окислителя происходит реакция:



где k – константа скорости объемной реакции окисления. Диффузия молекул кислорода с учетом его объемной реакции взаимодействия с атомами кремния описывается следующей системой диффузионно-кинетических уравнений:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ox} \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right) - k C_{ox} C_{si}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{SiO_2}}{\partial t} = - \frac{\partial C_{si}}{\partial t} = k C_{ox} C_{si}, \quad (3)$$

где x – координата, отсчитываемая от поверхности оксида, t – время окисления, C_{ox} , C_{si} и C_{SiO_2} – концентрации молекул междуузельного кислорода, атомов кремния и молекул диоксида кремния соответственно, D_{ox} – коэффициент диффузии кислорода. Полагаем, что в области изменения состава (реакционной зоне) D_{ox} зависит от состава линейно:

$$D_{ox} = \frac{D_{SiO_2} C_{SiO_2} + D_{si} C_{si}}{C_{SiO_2} + C_{si}}, \quad (4)$$

где D_{SiO_2} – коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния, D_{si} – коэффициент диффузии кислорода в кремнии.

Коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния замедляется внутренними механическими напряжениями сжатия. Последние обусловлены несоответствием молекулярных объемов Si (20 \AA^3) и SiO₂ (45 \AA^3) максимальны вблизи границы раздела Si–SiO₂, а при удалении от нее уменьшаются вследствие вязкоупругой релаксации аморфного диоксида [5]. В рамках линейной вязкоупругой теории релаксация напряжений и соответствующая пластическая деформация происходят по экспоненциальному закону от времени. Полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в каждом i -том элементе диоксида кремния релаксирует по такому же закону:

$$D_{SiO_2} = D_0 + (D_1 - D_0) \exp[-t_i(x_i)/\tau], \quad (5)$$

где D_0 – коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния вдали от границы с подложкой, который полагаем равным коэффициенту диффузии кислорода в плавленом кварце, D_1 – коэффициент диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния на границе с кремниевой подложкой, $t_i(x_i)$ – время жизни i -го элемента диоксида кремния, τ –

характеристическое время релаксации коэффициента диффузии. Константа скорости объемной реакции окисления в диффузионном приближении, определяется выражением: $k = 4\pi RD_{ox}$, где R – радиус взаимодействия молекул окислителя с атомами кремния. Концентрация кислорода на поверхности диоксида кремния полагается равной предельной растворимости кислорода в аморфном диоксиде кремния. Толщина диоксида кремния рас-

считывалась по соотношению: $X_{ox}(t) = \int_0^h C_{SiO_2}(x,t) dx / C_{SiO_2}^0$, где $C_{SiO_2}^0$ –

собственная концентрация формульных единиц диоксида кремния, h –

плоскость в глубине подложки, докуда могут дойти молекулы окислителя. Скорость окисления: $v_{ox} = dX_{ox}(t)/dt$. Решение системы диффузионно-

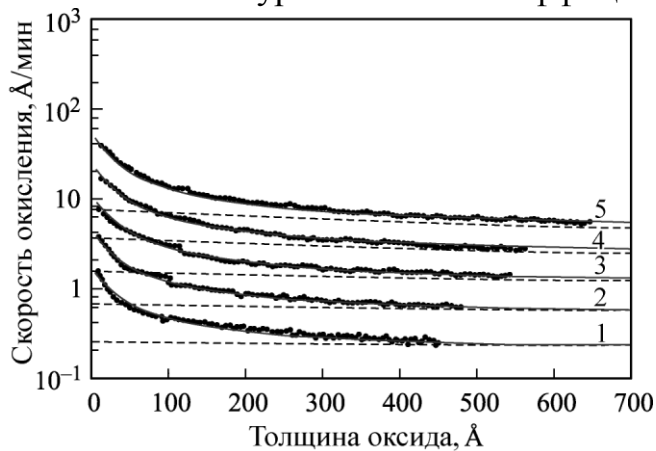


Рис. 1. Зависимость скорости термического окисления в сухом кислороде Si (100) от толщины диоксида кремния. Температура окисления, °C: 1 – 800, 2 – 850, 3 – 900, 4 – 950, 5 – 1000. Сплошные линии – расчет по настоящей модели, пунктир – расчет по модели Дила-Гроува [1,2], точки – эксперимент [8].

температур 800÷1000°C. Анализ различных способов определения толщин тонких пленок диоксида кремния на кремнии показывает, что расхождение данных, полученных при помощи эллипсометрии, используемой в [8], по сравнению с другими методами, такими как весовой и емкостной метод, а также с данными, полученными при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), составляет не более 8% [19].

Как видно из рис.1, хорошее соответствие расчета по модели (сплошные линии) с экспериментом [8] (точки) получено во всем интервале толщин диоксида кремния, включая начальный участок. Расчет по модели Дила-Гроува [1,2] (пунктирные линии) дает соответствие только при больших толщинах диоксида (более 30÷40 нм). Температурные зависимости параметров D_1 и τ , определенные в виде арренисоувских зависимостей по данными [8], имеют вид:

$$D_1 = 0.34 \exp(-2.17/k_b T) \text{ см}^2/\text{с}; \quad \tau = 1.17 \cdot 10^{-8} \exp(3.03/k_b T) \text{ с.} \quad (6)$$

Решение системы диффузионно-кинетических уравнений с коэффициентом диффузии кислорода, зависящим от координаты и времени, проводилось численным методом по неявной разностной схеме. Исковыми параметрами модели являлись: D_1 и τ . Значение радиуса взаимодействия R определялось по известной ширине переходного слоя (5÷10 Å [6, 7]).

На рис. 1 показано сопоставление расчетных зависимостей с

экспериментальными данными, полученными в [8] методом эллипсометрии пластин непосредственно в термической печи (*in situ*) для скоростей окисления кремния ориентации (100) в сухом кислороде в диапазоне тем-

Коэффициент диффузии кислорода в напряженном окисле D_1 значительно меньше коэффициента диффузии кислорода в плавленном кварце D_0 в области низких температур. В области высоких температур значения D_1 ближе к значениям D_0 , что свидетельствует о приближении высокотемпературного термического диоксида кремния по свойствам к плавленому кварцу. Энергия активации коэффициента диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния D_1 (2.17 эВ) выше, чем в ненапряженном диоксиде кремния D_0 (0.93 эВ) и соответствует экспериментальным и теоретическим данным по диффузии кислорода в уплотненном диоксиде кремния.

Найденное значение радиуса взаимодействия ($R = 0.15 \text{ \AA}$) составляет 0.06 от межатомного расстояния в кремнии ($a = 2.35 \text{ \AA}$) и 0.09 от длины связи Si–O в диоксиде кремния ($b = 1.62 \text{ \AA}$), что ниже типовых значений радиуса взаимодействия для точечных дефектов в твердых телах ($R \sim a, b$). То есть, внутренние механические напряжения сжатия в диоксиде кремния, оказывают влияние на константу скорости химической реакции окисления не только опосредовано – через уменьшение коэффициента диффузии кислорода в реакционной зоне на границе с кремнием, но и непосредственно – через уменьшение радиуса взаимодействия окислителя с кремнием. Этот

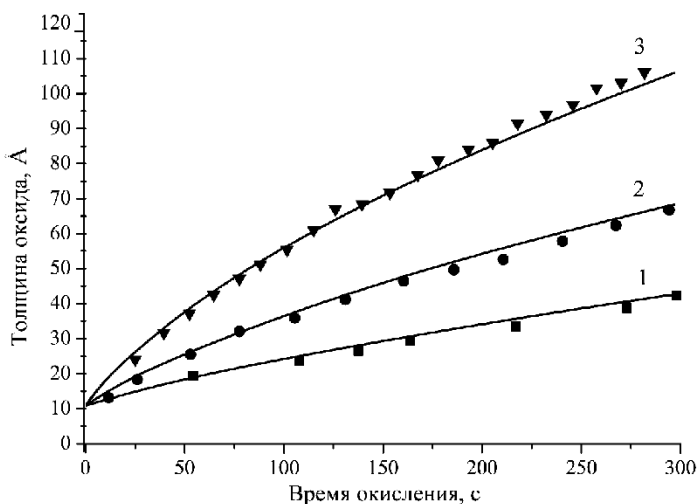


Рис. 2. Зависимость толщины диоксида кремния от времени окисления Si (100). Температура окисления, °C: 1 – 900, 2 – 950, 3 – 1000. Сплошные линии – расчет по настоящей модели, значки – эксперимент [9].

результат объясняется потребностью свободного объема для протекания твердотельной реакции (1). При быстром термическом окислении кремния, которое проводится достаточно короткое время ($t = 10 \div 100 \text{ с}$) по сравнению с временем релаксации ($t \ll \tau \approx 3 \div 30 \text{ час}$ при $1000 \div 900 \text{ °C}$), успевают произойти лишь незначительная релаксация внутренних механических напряжений в растущем слое диоксида кремния. В этом случае коэффициент диффузии кислорода в диоксиде не успевает восстановиться до значения в плавленном кварце D_0 и поэтому скорость БТО определяется преимущественно коэффициентом диффузии в напряженном диоксиде D_1 . На рис. 2 показано сравнение кинетических кривых, рассчитанных по модели, с экспериментальными из работы [9] при БТО кремния ориентации (100) для температур в диапазоне $900 \div 1000 \text{ °C}$. Достаточно хорошее совпадение с экспериментом получено при значениях параметров D_1 и τ по (6).

При многостадийном термическом окислении кремния наблюдается эффект памяти – зависимость скорости окисления на последующей стадии

от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. В рамках предложенной модели эффект памяти при многостадийном процессе объясняется продолжающейся релаксацией коэффициента диффузии

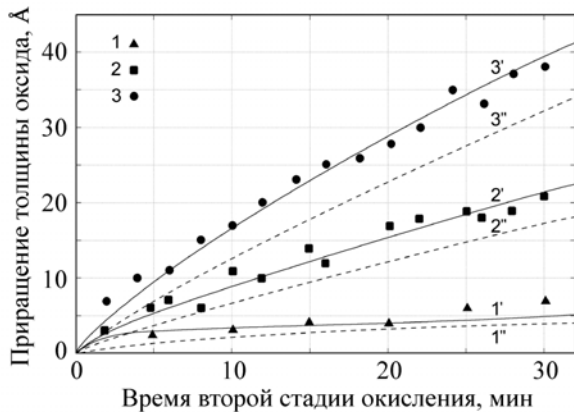


Рис. 3. Зависимость приращения толщины диоксида кремния от времени второй стадии окисления Si(100). Температура окисления второй стадии, °C: 1, 1', 1'' – 700; 2, 2', 2'' – 800; 3, 3', 3'' – 850. 1-3 – эксперимент [10], 1'-3' расчет по модели с промежуточным отжигом (1100°C, 10 мин), 1''-3'' расчет по модели без промежуточного отжига.

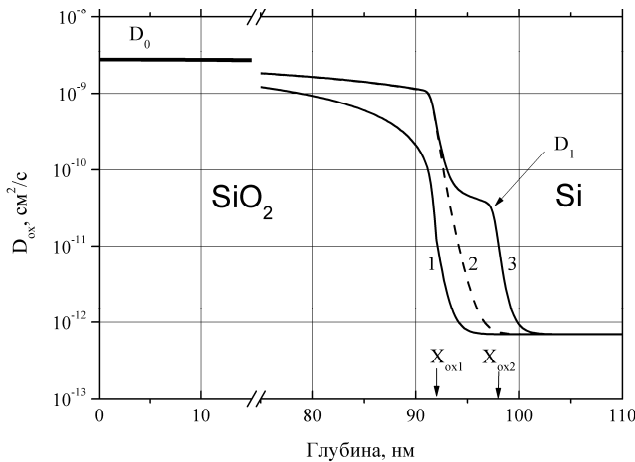


Рис. 4. Поведение коэффициента диффузии кислорода $D_{ox}(x)$ в системе Si–SiO₂ при температуре 2-ой стадии термического окисления ($T = 850^\circ\text{C}$) после проведения: 1 - 1-ой стадии термического окисления ($T = 1100^\circ\text{C}$, $X_{ox1} = 920 \text{ \AA}$), 2 - промежуточного отжига ($T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин), 3 - 2-ой стадии термического окисления ($T = 850^\circ\text{C}$, $t = 40$ мин, $X_{ox2} = 980 \text{ \AA}$).

от кремниевой подложки (кр.1) В процессе промежуточного отжига (кр.2) коэффициент диффузии возрастает (релаксирует) по всей толщине диокси-

окислителя в ранее сформированном диоксиде кремния. В показателе экспоненты формулы (5) в этом случае добавляются дополнительные члены $\sum_i t_i (x_i)/\tau_i$ с параметрами, соответствующими этим дополнительным i – стадиям окисления или отжига.

Пример моделирования эффекта памяти приведен на рис.3 для эксперимента [10], в котором проводилось двухстадийное окисление Si(100) в сухом кислороде. На первой стадии окисления кремния при температуре 1100°C формировался диоксид кремния толщиной 920 \AA , затем проводился промежуточный отжиг при температуре 1100°C в течение 10 мин в среде азота и последующая вторая стадия окисления при температурах 700°C , 800°C и 850°C .

Расчет с учетом дополнительной релаксации коэффициента диффузии при промежуточном отжиге позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные [10] при значении коэффициента диффузии $D_1 = 0.5 D_0$ и времени релаксации, рассчитанном по (6).

Поведение коэффициента диффузии кислорода в системе Si–SiO₂ при проведении термического окисления в 2 стадии с промежуточным отжигом, рассчитанного по данным [10], показано на рис. 4. Как видно из рисунка, коэффициент диффузии зависит от текущей координаты в диоксиде, возрастая при удалении

да, стремясь к коэффициенту диффузии в плавленом кварце D_0 . Релаксация продолжается и в процессе 2-ой стадии окисления (кр.3).

Значительное влияние на кинетику термического окисления оказывает кристаллографическая ориентация монокристаллической кремниевой подложки. При небольших толщинах оксида соотношение между скоростями окисления в сухом кислороде или водяном паре кремния простых ориентаций имеет вид: $v(110) > v(111) > v(100)$. В рамках классической модели термического окисления Дила-Гроува и в других линейно-параболических моделях такое соотношение объяснялось зависимостью константы скорости пограничной реакции окисления от ретикулярной плотности и расположения связей Si-Si на плоскостях кремния этих ориентаций. В линейно-параболической модели Дила-Гроува константа скорости параболического окисления определяется коэффициентом диффузии окислителя в диоксиде кремния и от ориентации не должна зависеть. Однако в некоторых работах такая зависимость была обнаружена: $k_p(111) > k_p(110) \geq k_p(100)$. Другим отклонением от линейно-параболической модели является эффект пересечения кинетических зависимостей толщин диоксида, полученных при окислении кремния в сухом кислороде для плоскостей (110) и (111) [11,12]. Явление объяснялось влиянием внутренних механических напряжений, уменьшающих концентрацию окислителя и тем самым скорость реакции окисления Si(110) в большей степени, чем Si(111).

Отметим, что все приведенные ранее объяснения ориентационных зависимостей носят качественный феноменологический характер и опираются

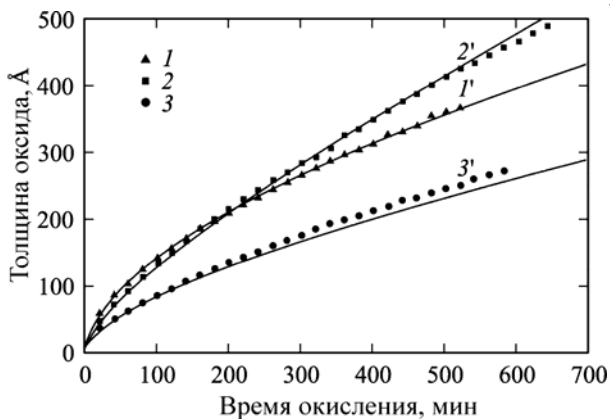


Рис. 5. Кинетические зависимости толщины диоксида кремния на кремнии ориентаций: 1,1' — (110), 2,2' — (111), 3,3' — (100). Точки 1÷3 — эксперимент [11], сплошные линии 1'÷3' — расчет по модели ($T = 800\text{ °C}$).

на линейно-параболическую модель окисления, в которой коэффициент диффузии окислителя полагается постоянным по толщине диоксида кремния, а реакция окисления происходит на плоской межфазной границе.

Анализ влияния ориентации поверхности кремния на кинетику окисления проводился путем сопоставления результатов расчета по предложенной модели с экспериментальными данными [11÷13] по термическому окислению кремния простых ориентаций (110), (111) и (100) в сухом кислороде при температурах 700÷1100 °C.

Как видно из рис. 5, расчет позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные, включая явление пересечения зависимостей $X_{ox}(t)$ для ориентаций (110) и (111). По рассчитанным данным определялись температурные зависимости параметров D_1 и τ , которые аппроксимированы аррениусовскими зависимостями на рис. 6, 7 (кр. 1-3):

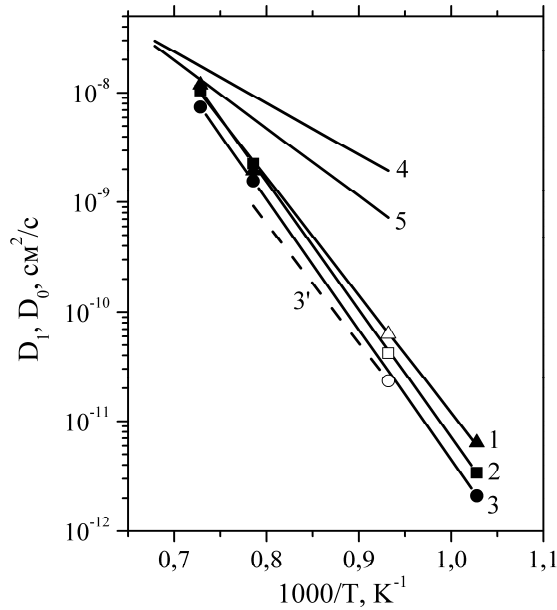


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии окислителя в напряженном диоксиде кремния D_1 ($1 \div 3, 3'$), в плавленом кварце D_0 (4) и в модели Дила-Гроува (5) [1,2] на кремнии ориентаций: 1 – (110), 2 – (111), 3, 3' – (100), рассчитанные по данным [12] (сплошные значки), [11] (полые значки) и по [8] (пунктир 3').

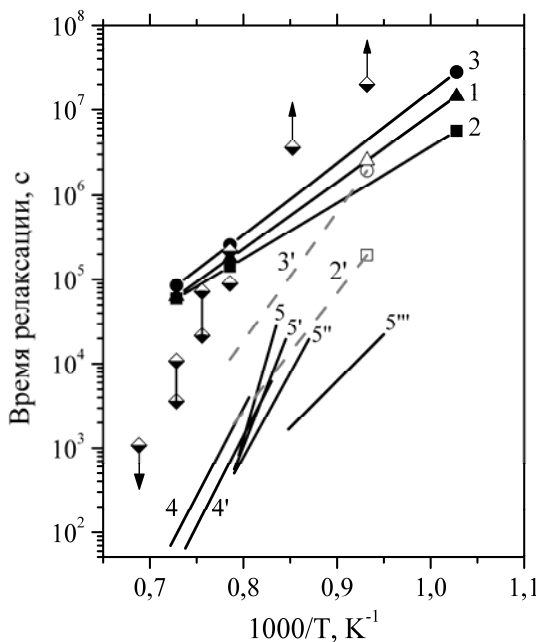


Рис. 7. Температурная зависимость времени релаксации τ : 1 – (110), 2, 2' – (111), 3, 3' – (100), рассчитанные по данным [12] (сплошные значки), [11] (полые значки) и по [8, 13] (пунктир 3', 2'), 4, 4' – [15], 5, 5' – [14], ромбики – [16].

$$D_1(110) = 0.65 \exp(-2.13/k_b T) \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau(110) = 0.12 \exp(1.56/k_b T) \text{ с.}$$

$$D_1(111) = 3.2 \exp(-2.31/k_b T) \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau(111) = 0.94 \exp(1.3/k_b T) \text{ с.}$$

$$D_1(100) = 3.2 \exp(-2.35/k_b T) \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau(100) = 0.06 \exp(1.67/k_b T) \text{ с.}$$

Во всем интервале температур, кроме максимальной температуры 1100°C , имеем $D_1(110) > D_1(111) > D_1(100)$ и $\tau(100) > \tau(110) > \tau(111)$.

Полученное в модели неравенство $D_1(110) > D_1(111) > D_1(100)$ согласуется с меньшим значением показателя преломления и, соответственно, плотности для диоксида на Si(111), чем на Si(100). Релаксацию диоксида кремния на кремнии ориентации (110) могут тормозить внутренние механические напряжения сжатия, которые по данным [12] максимальны для этой ориентации: $\sigma(110) > \sigma(100) > \sigma(111)$. С повышением температуры ориентационные зависимости D_1 и τ ослабевают - наблюдается тенденция сближения как коэффициентов диффузии в реакционной зоне D_1 (рис. 6), так и времен релаксации τ (рис. 7) для диоксида на кремнии всех трех ориентаций. Этот эффект объясняется все более полной релаксацией внутренних механических напряжений и плотности диоксида, и связанного с ними коэффициента диффузии окислителя в диоксиде кремния.

Характеристические времена релаксации, найденные для коэффициента диффузии в диоксиде кремния примерно на порядок больше экспериментальных времен релаксации внутренних напряжений в пленках диоксида кремния на кремнии, определенных рентгеновским методом [14, 15], но уступают временам релаксации коэффициента преломления, определенным эллипсометрическим методом [16] (рис. 7). Поскольку коэффициент преломления связан с плотностью диоксида кремния, можно сделать вывод, что релак-

сация коэффициента диффузии связана не только с релаксацией внутренних механических напряжений, но также и с изменением плотности диоксида кремния.

В пятой главе «Модель образования фиксированного заряда» разработана новая «инжекционная» модель формирования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния при окислении и отжиге.

В процессе окисления в термическом диоксиде кремния формируется положительный фиксированный заряд (Q_f), не изменяющийся при приложении поля. При уменьшении температуры окисления Q_f возрастает, а при последующем отжиге в нейтральных средах (Ar, N₂) уменьшается, образуя так называемый треугольник Дила $Q_f(T)$ [17]. Полагаем, что величина фиксированного заряда определяется количеством междоузельного кремния вблизи МФГ Si–SiO₂, образующихся в процессе термического окисления вследствие несоответствия молекулярных объемов Si и SiO₂. Полагаем, что скорость генерации МА кремния пропорциональна скорости окисления. Часть сгенерированных МА кремния рекомбинирует на МФГ, а часть диффундирует вглубь оксида. Условие баланса МА кремния на МФГ имеет вид:

$$-D^I \frac{\partial C_I}{\partial x} = \theta \cdot v_{ox} / \Omega - s \cdot C_I, \quad (7)$$

где C_I – концентрация МА кремния в SiO₂, D^I – коэффициент диффузии МА кремния в SiO₂, Ω – объем структурной единицы SiO₂, θ – коэффициент инжекции или количество МА кремния, рождающихся при образовании одной структурной единицы SiO₂ (полагаем $\theta = 1$); s – константа скорости поверхностной рекомбинации МА кремния. Первый и второй член правой части выражения (7) определяют процессы генерации и рекомбинации МА кремния соответственно. Это условие является граничным (при $x = X_{ox}$) для уравнения диффузии МА кремния в SiO₂, учитывающего возможность объемной реакции МА кремния с междоузельным кислородом:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^I \frac{\partial C_I}{\partial x} \right) - k_I C_I C_{ox}, \quad (8)$$

где k_I – константа скорости реакции МА кремния с междоузельным кислородом в объеме диоксида. Скорость окисления вместе с концентрацией междоузельного кислорода в SiO₂ рассчитывались по предложенной в главе 4 модели термического окисления кремния на фронте объемной реакции. Количество МА кремния, ответственных за величину Q_f , определяем путем интегрирования их концентрации по слою диоксида, прилегающему к МФГ толщиной δ , содержащему фиксированный заряд ($\delta \sim 2$ нм [3, 4]):

$$Q_{fl} = qN_{fl} = q \int_{X_{ox}-\delta}^{X_{ox}} C_I(x) dx, \quad (9)$$

где Q_{fl} и N_{fl} – величина и плотность фиксированного заряда, связанного с МА кремния, соответственно, q – заряд электрона. Искомыми параметрами модели являлись: D^I и s . Константа скорости реакции k_I взаимодействия

МА кремния и междоузельного кислорода в объеме SiO_2 определяется радиусом взаимодействия, величина которого полагалась весьма малой ($r \approx 1$ нм), так что общий вклад этой реакции не превышал 10%.

В рамках предложенной модели уменьшение плотности фиксированного заряда N_f с увеличением температуры окисления связано с увеличением коэффициента диффузии МА кремния в SiO_2 и скорости их поверхностной рекомбинации более быстрым,

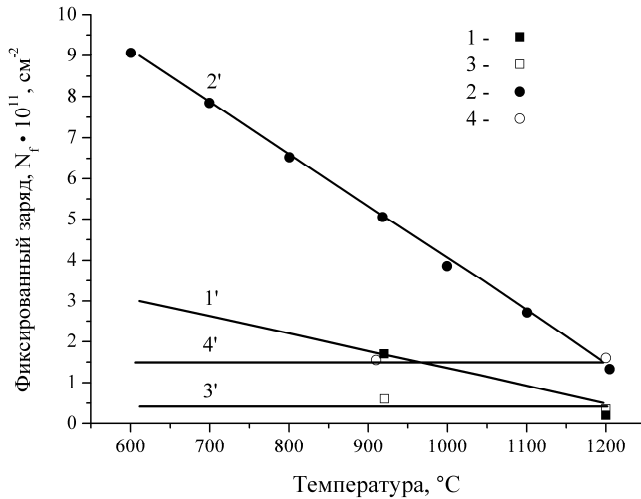


Рис. 8. Зависимость N_f от температуры окисления в сухом кислороде (1, 1', 2, 2') и отжига (3, 3', 4, 4') для SiO_2 на Si ориентаций: 1, 1' 3, 3' - (100); 2, 2', 4, 4' - (111). Значки (1-4) – эксперимент [17], сплошные прямые (1'- 4') – расчет по модели.

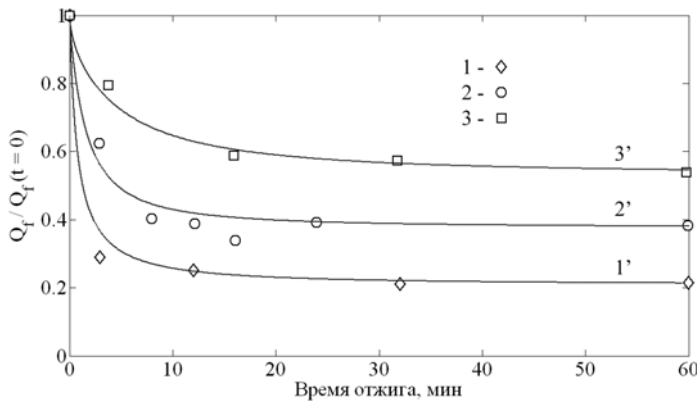


Рис. 9. Зависимость относительной Q_f ($T_{ox} = 1000^\circ\text{C}$, $X_{ox} = 100$ нм) для SiO_2 на Si(111) от времени отжига при температуре: 1, 1' – 1000°C , 2, 2' – 800°C , 3, 3' – 700°C . Значки (1-3) – эксперимент [18], сплошные линии (1'-3') – расчет по модели.

чем рост скорости генерации за счет увеличения скорости окисления. В результате концентрация МА кремния вблизи МФГ падает с увеличением температуры окисления, несмотря на увеличение скорости окисления. Кинетика спада фиксированного заряда при отжиге в неактивной среде в рамках предложенной модели определяется скоростью диффузии и рекомбинации МА кремния на МФГ в отсутствие генерации МА кремния, в результате чего концентрация МА кремния вблизи МФГ падает с увеличением температуры и времени отжига.

Рассчитанное количество МА кремния вблизи МФГ сравнивалось с зависимостью N_f от температуры окисления в сухом кислороде Si(100) и Si(111) из работы [17] (треугольник Дила, рис. 8), а также с зависимостью N_f от температуры и времени отжига SiO_2 в инертной среде на Si(111) из работы [18] (рис. 9). В обоих экспериментах [17, 18] наблюдается существование некой минимальной величины заряда, как при окислении, так и при отжиге. Поэтому полагаем, что N_f состоит из заряда, связанного с неравновесными МА кремния, и некоего остаточного за-

ряда другой природы: $N_f = N_{fI} + N_{fm}$. Из соответствия результата расчета по модели с экспериментальными данными [17, 18] определены температурные и ориентационные зависимости для D^I и s : $D^I = 1.55 \cdot 10^{-11} \exp(-1.14/(k_b T))$ cm^2/c ; $s(100) = 2.59 \cdot 10^3 \exp(-2.07/k_b T)$ cm/c ; $s(111) = 2.43 \cdot 10^2 \exp(-$

$1.88/k_bT$) см/с. При отжиге в неактивной среде скорость поверхностной рекомбинации существенно ниже, чем при окислении и не зависит от ориентации кремния и температуры отжига, $s_0 = 10^{-9}$ см/с. Найденный в модели коэффициент диффузии МА кремния в диоксиде кремния существенно превышает известные экспериментально определенные значения коэффициентов самодиффузии кремния в диоксиде кремния. Это связано с тем, что в объем диоксида от МФГ диффундирует не сеточный, а междуузельный кремний, слабо связанный с сеткой диоксида и имеющий, поэтому большую величину коэффициента диффузии и меньшую энергию активации. Скорость поверхностной рекомбинации МА кремния на МФГ при окислении лежит в диапазоне литературных данных, в которых s определялась по исследованию поведения дефектов упаковки и ускорению диффузии примесей при термическом окислении кремния (см. главу 5).

В Заключение сформулированы основные результаты работы:

1. Разработана новая модель термического окисления кремния на основе объемной реакции с учетом внутренних механических напряжений в диоксиде. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных данных достигается в широком диапазоне температур и толщин без привлечения дополнительных механизмов, ускоряющих окисление на начальном этапе.

2. На основе «объемной» модели, проведен анализ экспериментальных данных по быстрому термическому окислению. Показано, что расчет по модели позволяет описать кинетические зависимости БТО. Коэффициент диффузии кислорода в диоксиде в этом случае не успевает срелаксировать до значения коэффициента диффузии в плавленом кварце и определяется значением коэффициента диффузии на границе реакционной зоны.

3. Проведено количественное описание многостадийного термического окисления кремния. Показано, что «объемная» модель позволяет описать эффект памяти – зависимость скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. В рамках «объемной» модели этот эффект объясняется продолжающейся при окислении или отжиге релаксацией коэффициента диффузии окислителя в ранее сформированном диоксиде кремния.

4. Проведен количественный анализ влияния кристаллографической ориентации кремниевой подложки на кинетику термического окисления. Показано, что ориентационная зависимость скорости окисления определяется влиянием кристаллографической ориентации монокристаллической подложки на объемные свойства диоксида. При малых временах окисления или толщинах диоксида – влиянием на коэффициент диффузии окислителя на границе с реакционной зоной, а при больших временах окисления или толщинах оксида – влиянием на характеристическое время релаксации.

5. Разработана новая «инжекционная» модель образования фиксированного заряда, в которой он связывается с генерацией междуузельных атомов кремния в диоксиде вблизи межфазной границы, их диффузией

вглубь диоксида и поверхностной рекомбинацией на границе раздела. Модель позволяет количественно описать возрастание фиксированного заряда при снижении температуры окисления и его уменьшение при отжиге в нейтральных средах (треугольник Дила).

Список цитируемой литературы

1. Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 3770.
2. Deal B.E. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 576.
3. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС. М.: Техносфера, 2003, 382 с.
4. Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии. – Л.: Издательство Ленинградского университета. 1988. 304 с.
5. Соколов В.И., Федорович Н.А., Шеленшкевич В.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. 1794 с.
6. Kimura K., Nakajima K. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 216, P. 283.
7. Chowdhuri A.R., Jin D.-U., Takoudis C.G. // Thin Solid Films. 2004. V. 457. P. 402.
8. Massoud H.Z., Plummer J.D., Irene E.A. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132, P. 2685, P. 2693.
9. Beck R. B. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2003. V.6. P. 49–57.
10. Hamasaki M. // Solid-State Electronics. 1982. V. 25. P. 205.
11. Irene E.A., Massoud H.Z., Tierney E. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 1253.
12. Lewis E.A., Irene E.A. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 2332.
13. Massoud H.Z., Plummer J.D. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 8. P. 3416-3423.
14. Nishino Y., Imura T. // Phys. Status Solidi (a). 1982. V. 74. P. 193.
15. Hartman W., Franz G. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 37. P. 1004.
16. Landsberger L.M., Tiller W.A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 1416.
17. Deal B.E., Sclar M., Grove A. S., Snow E.H. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 3. P. 266-274.
18. Montillo F., Balk P. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 9. P. 1463.
19. Green M.L., Gusev E.P., Degraeve R., Garfunkel E.L. // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – № 5. – P. 2057-2121.

Публикации по теме диссертации

Статьи, входящие в перечень изданий, рекомендованных ВАК:

1. Дусь, А.И. Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т.42. № 11. – С. 1400 – 1406.
2. Дусь, А.И. Объемная модель быстрого термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. №8. С. 57 – 64.

3. Дусь, А.И. Эффект ориентации поверхности кремния в модели объемного термического окисления / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т.43. № 10. – С. 1413 – 1418.
4. Дусь, А.И. Модель термического окисления кремния с релаксацией коэффициента диффузии / А.И. Дусь, О.В. Александров // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2009. – №4(78). – С. 9 – 18.

Другие статьи и публикации в материалах и трудах конференций:

5. Дусь, А.И. Моделирование начального этапа термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т.8. №4. С. 259 – 263.
6. Дусь, А.И. Моделирование многостадийного термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т.10. №4. С. 217 – 222.
7. Дусь, А.И. Моделирование начального этапа термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2006»: Материалы III Всерос. конф., г. Воронеж, окт. 2006 г. - Воронеж, 2006. - Т.1. - С. 283 - 286.
8. Дусь, А.И. Моделирование многостадийного термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2008»: Материалы IV Всерос. конф., г. Воронеж, окт. 2008 г. - Воронеж, 2008. - Т.1. - С. 298 - 301.
9. Дусь, А.И. Вязкоупругая модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физика диэлектриков «ДИЭЛЕКТРИКИ-2008»: Материалы XI междунар. конф., г. Санкт-Петербург, июнь 2008 г. - Санкт-Петербург, 2008. - Т.2. - С. 294 - 297.
10. Дусь, А.И. Ориентирующее влияние кремниевой подложки на скорость термического окисления кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы): Материалы VII Всерос. конф., г. Воронеж, окт. 2009 г. - Воронеж, 2009. - С. 5 - 8.
11. Дусь, А.И. Модель образования фиксированного заряда в системе Si–SiO₂ / А.И. Дусь, О.В. Александров // Материалы 63-й конф. профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ, г. Санкт-Петербург, фев. 2010 г. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 1 - 5.
12. Дусь, А.И. Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2010»: Материалы V Всерос. конф., г. Воронеж, окт. 2010 г. - Воронеж, 2010. - Т.1. - С. 298 - 301.

Статья принятая к печати:

13. Дусь, А.И. Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния / А.И. Дусь, О.В. Александров // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т.45. № 4.