

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2008 О. В. Александров, А. И. Дусь

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
ул. Профессора Попова 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. На основе объёмной реакции окисления, влияния внутренних напряжений на коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния и его последующей релаксации разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния. Модель позволяет описать эффект памяти — зависимость скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. Проведено сравнение расчётов по модели с имеющимися литературными экспериментальными данными по термическому окислению кремния в две стадии и при наличии промежуточного отжига.

Ключевые слова: кремний, оксид кремния, многостадийное термическое окисление, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

При термическом окислении кремния на межфазной границе (МФГ) Si-SiO₂ возникают внутренние напряжения сжатия, обусловленные несоответствием молекулярных объёмов Si (20 Å³) и SiO₂ (45 Å³) [1—3]. Их величина не зависит от температуры окисления и составляет $(3 \div 7) \cdot 10^9$ дн/см², что значительно меньше, рассчитанных по величине несоответствия. Это связано с релаксацией напряжений посредством вязко-упругого течения диоксида, начинающегося на МФГ и продолжающегося в объёме термического SiO₂ при дальнейшем окислении или отжиге [2—4]. Экспериментально установлено, что напряжения и деформации в системе Si-SiO₂ оказывают заметное влияние на скорость термического окисления кремния [5, 6].

При многостадийном термическом окислении кремния наблюдается эффект памяти — скорость окисления на последующей стадии зависит от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии [7—10]. Из всех многочисленных моделей термического окисления кремния (см. обзоры [11—13]) этот эффект находит объяснение только в рамках модели влияния внутренних механических напряжений на скорость окисления и вязко-упругой релаксации напряжений в аморфном диоксиде кремния. Такая модель была предложена Форже и Гибаудо [14] для одностадийного термического окисления кремния в сухом кислороде и была рас-

пространена Гибаудо [15] на двухстадийное окисление. Однако, обе эти модели опираются на линейно-параболическую модель Дила-Гроува [16], в которой полагается постоянство коэффициента диффузии кислорода, как от координаты, так и от времени, $D = \text{const}(x, t)$, и поэтому являются приближенными. В работе [17] нами была разработана модель одностадийного термического окисления кремния на фронте объёмной реакции, учитывающая влияние внутренних напряжений на коэффициент диффузии кислорода. В этой модели реакция окислителя с кремнием полагается не поверхностной (на границе раздела Si-SiO₂), а объёмной. Это позволило по известной ширине переходного слоя определить радиус взаимодействия молекул кислорода с атомами кремния и, соответственно, константу скорости реакции.

В настоящей работе на основе объёмной реакции окисления и релаксации коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В отличие от модели Дила-Гроува [16] и других линейно-параболических моделей (см. обзоры [11—13]) полагаем, что реакция окисления кремния идёт не на плоской границе раздела SiO₂-Si, а может происходить по всему объёму рассматри-

ваемой системы SiO_2 -Si между поверхностью SiO_2 ($x = 0$) и некоей плоскостью в глубине подложки Si ($x = h$), до которой могут продиффундировать молекулы окислителя:



где k — константа скорости объёмной реакции окисления. Диффузия кислорода с учётом реакции его взаимодействия с кремнием (1) описывается следующей системой диффузионно-реакционных уравнений:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k C_A C_B \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -k C_A C_B \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = k C_A C_B, \quad (4)$$

где x — координата, отсчитываемая от поверхности оксида, t — время окисления, C_A , C_B и C_C — концентрации кислорода, кремния и диоксида кремния, соответственно, D_A — коэффициент диффузии кислорода. Кислород диффундирует в диоксиде кремния и в кремнии со своими парциальными коэффициентами диффузии. Полагаем, что в области изменения состава (реакционной зоне) D_A зависит от состава линейно:

$$D_A = \frac{D_{AC} C_C + D_{AB} C_B}{C_C + C_B}, \quad (5)$$

где D_{AB} — коэффициент диффузии кислорода в кремнии ($D_{AB} = 0.13 \exp(-2.53/k_B T)$ см²/с [18]), D_{AC} — коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния. Как и в [14] полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния замедляется внутренними механическими напряжениями сжатия. Последние максимальны вблизи границы раздела SiO_2 -Si (в нашем случае — на границе реакционной зоны), а при удалении от неё падают вследствие вязкоупругой релаксации [3]. В рамках линейной вязкоупругой теории Максвелла релаксация напряжений и соответствующая пластическая деформация происходят по экспоненциальному закону от времени [4]. Полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в каждом i -том элементе диоксида кремния релаксирует также, как и напряжения — по экспоненциальному закону от времени:

$$D_i(x_i, t_i) = D_0 + (D_1 - D_0) \exp[-t_i(x_i)/\tau], \quad (6)$$

где D_0 — коэффициент диффузии кислорода в ненапряжённом диоксиде кремния вдали от границы

с подложкой (полагаем равным коэффициенту диффузии кислорода в плавленом кварце, $D_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \exp(-0.93/k_B T)$ см²/с [19]), D_1 — коэффициент диффузии кислорода в напряжённом оксиде кремния на границе с кремниевой подложкой, $t_i(x_i)$ — время существования i -го элемента диоксида кремния, τ — характеристическое время релаксации коэффициента диффузии. Из сравнения расчётов с экспериментальными данными Массоуда [20] по одностадийному окислению Si(100) в сухом кислороде в [17] было найдено:

$$D_1^{(100)} = 0.34 \exp(-2.17/k_B T), \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau^{(100)} = 1.17 \cdot 10^{-8} \exp(3.03/k_B T), \text{ с}.$$

При многостадийном окислении или наличии промежуточных отжигов релаксация коэффициента диффузии продолжается, и в показателе экспоненты формулы (6) добавляются дополнительные члены $t_i(x_i)/\tau$ с параметрами, соответствующими этим последующим стадиям. Пример поведения коэффициента диффузии кислорода в системе Si-SiO₂ при проведении термического окисления в 2 стадии с промежуточным отжигом показан на рис. 1. Из рисунка видно, как коэффициент диффузии в диоксиде после 1-ой стадии (кр. 1) возрастает (релаксирует, стремясь к D_0) сначала в процессе промежуточного отжига (кр. 2), а затем в процессе 2-ой стадии окисления (кр. 3) как в «старом» ($x_{ox} < x_{ox1}$) так и в «новом» ($x_{ox1} < x_{ox} < x_{ox2}$) диоксиде кремния.

Константа скорости объёмной реакции окисления в диффузионном приближении, характерном

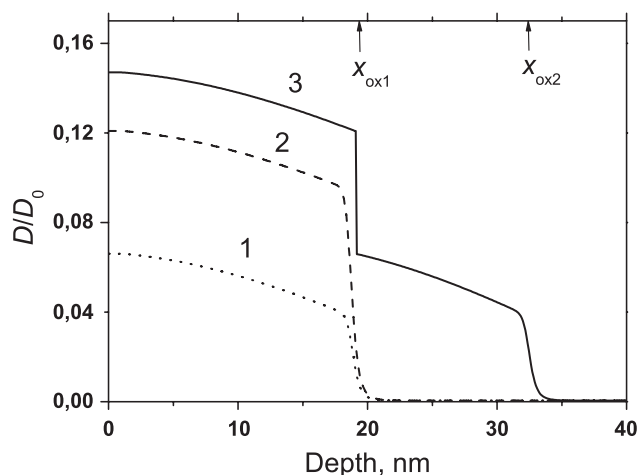


Рис. 1. Поведение относительного коэффициента диффузии кислорода $D(x)/D_0$ в системе Si-SiO₂ после: 1 — 1-ой стадии термического окисления ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 60$ мин), 2 — промежуточного отжига ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 120$ мин), 3 — 2-ой стадии термического окисления ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 60$ мин).

для взаимодействия точечных дефектов в твёрдых телах, определяется выражением: $k = 4\pi RD_A$, где R — радиус взаимодействия молекул окислителя с атомами кремния. При достаточно большой константе скорости реакции k или радиусе взаимодействия R реакция (1) происходит не по всему рассматриваемому объёму ($0 \leq x \leq h$), а сосредотачивается на фронте реакции — в реакционной зоне между растущей плёнкой диоксида кремния и кремниевой подложкой. Эта реакционная зона является аналогом переходного слоя между диоксидом кремния и кремнием, наблюдаемого экспериментально с помощью различных физических методик, в котором происходит изменение стехиометрии SiO_y от $y = 0$ на границе с кремниевой подложкой до $y = 2$ на границе со стехиометрическим диоксидом кремния. Значение радиуса взаимодействия, было определено по известной экспериментальной ширине переходного слоя ($5 \div 10 \text{ \AA}$) [21—23] и оказалось равным $R = 0.15 \text{ \AA}$ при $\delta = 7.5 \text{ \AA}$.

Начальное распределение оксида задавалась в виде гауссиана:

$$C_c(x,0) = C_{c0} \exp(-x^2/2\sigma^2), \quad (7)$$

где C_{c0} — собственная концентрация формульных единиц диоксида кремния ($C_{c0} = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), σ — дисперсия, задавалась такой, чтобы начальная толщина диоксида соответствовала толщине естественного оксида на поверхности кремния ($\sim 10 \text{ \AA}$).

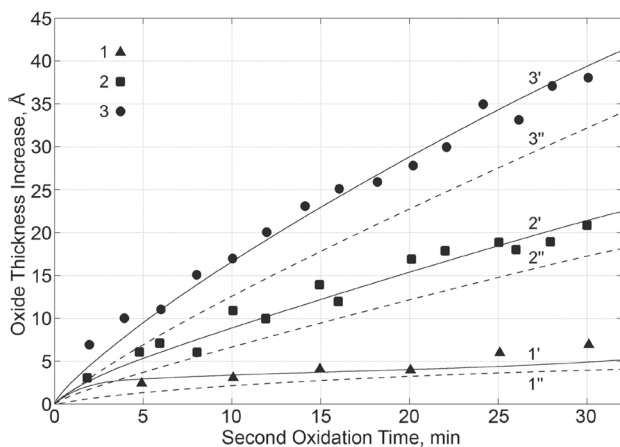


Рис. 2. Зависимость приращения толщины диоксида кремния от времени второй стадии окисления Si(100) в сухом кислороде. Температура окисления второй стадии: 1, 1', 1'' — 700° С; 2, 2', 2'' — 800° С; 3, 3', 3'' — 850° С. 1—3 — эксперимент [7], 1'—3' расчёт по модели с промежуточным отжигом (1100° С, 10 мин), 1''—3'' расчёт по модели без промежуточного отжига. (Температура первой стадии 1100° С, толщина оксида после первой стадии 920 Å).

при $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$). Соответственно для начального распределения кремния имеем:

$$C_B(x,0) = C_{B0}[1 - \exp(-x^2/2\sigma^2)], \quad (8)$$

где C_{B0} — собственная концентрация атомов кремния ($C_{B0} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Начальную концентрацию кислорода считаем нулевой:

$$C_A(x,0) = 0. \quad (9)$$

Концентрация кислорода на поверхности диоксида кремния равна предельной растворимости кислорода в аморфном диоксиде кремния при давлении 1 атм [19], а при $x = h$ нулевой:

$$C_A(0,t) = 4.8 \cdot 10^{15} \exp(0.18/k_B T) \text{ см}^{-3}; \quad C_A(h,t) = 0. \quad (10)$$

Толщина диоксида кремния рассчитывалась по соотношению $x_{ox}(t) = \int_0^h C_c(x,t) dx / C_{c0}$. Скорость окисления рассчитывалась как $v_{ox} = dx_{ox}(t)/dt$.

Решение системы (2)÷(4) с начальными условиями (7)÷(9), граничными условиями (10) и коэффициентом диффузии кислорода, зависящим от координаты и времени согласно (5), (6), проводилось численными методами по неявной и явной разностным схемам.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета по модели сравнивались с результатами экспериментов по двухстадийному окислению с промежуточными отжигами кремния ориентаций (100) [7—9] и (111) [10].

На рис. 2 показан результат сопоставления расчета по модели с экспериментальными данными Хамасаки [7] по двухстадийному окислению Si(100). В эксперименте [7] на первой стадии окисления кремния при температуре 1100° С формируется диоксид кремния толщиной 920 Å, затем проводится дополнительный отжиг при температуре 1100° С в течение 10 мин и последующая вторая стадия окисления при температурах 700° С, 800° С и 850° С. Расчетные зависимости (сплошные линии) соответствуют экспериментальным при значении D_1 , составляющем половину от найденного ранее в [17] из эксперимента Массоуды [20], $D_1 = 0.5 D_1^{(100)}$. Пунктиром показаны зависимости без промежуточного отжига. Как видно из рисунка, расчёт по модели показывает увеличение скорости окисления при наличии промежуточного отжига.

Моделирование влияния времени промежуточного отжига на скорость второй стадии окисления Si(100) в условиях эксперимента Aijuria с соавторами [8] показано на рис. 3. Температура промежуточного отжига составляла 950° С и 1000° С,

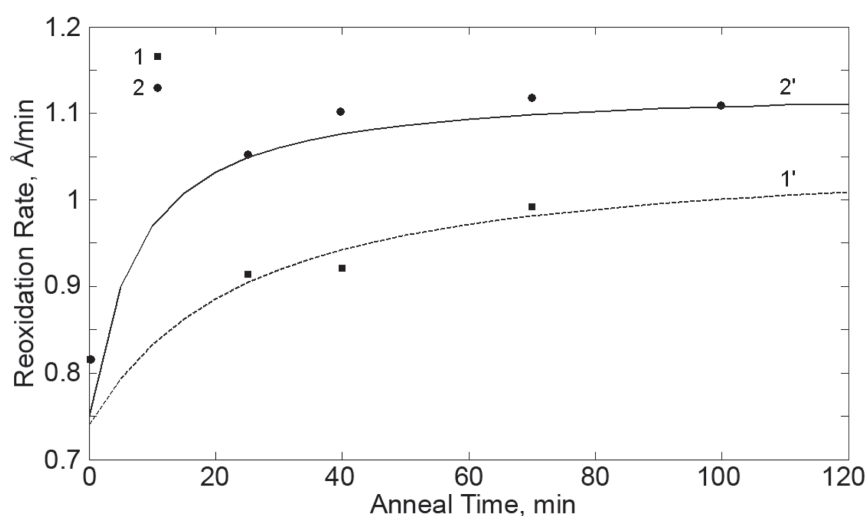


Рис. 3. Зависимость скорости окисления Si(100) в сухом кислороде на второй стадии от времени промежуточного отжига. Температура отжига: 1, 1' — 950° С; 2, 2' — 1000° С. 1, 2 — эксперимент [8]; 1', 2' — расчет по модели. Температура первой и второй стадии окисления 850° С. (Толщина оксида после первой стадии — 200 Å).

температура первой и второй стадии окисления — 850° С, толщина диоксида кремния после первой стадии 200 Å. Расчётные зависимости (сплошные линии) соответствуют экспериментальным при значении $D_1 = D_1^{(100)}$. Из рисунка видно, что расчёт по модели позволяет описать возрастание скорости окисления при увеличении температуры промежуточного отжига.

На рис. 4 показано влияние времени второй стадии окисления Si(100) на относительную скорость окисления при наличии промежуточного отжига по данным Imai и Yamabe [9]. Температура

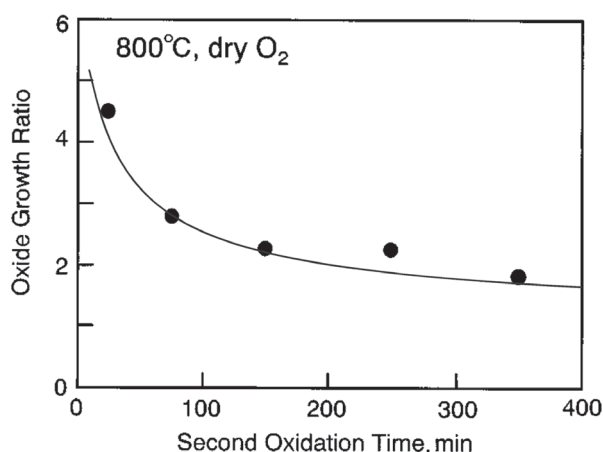


Рис. 4. Отношение скоростей окисления Si(100) при наличии и отсутствии промежуточного отжига (1100° С, 40 мин). Точки — эксперимент [9], сплошная кривая — расчёт по модели. (Температура первой и второй стадии окисления 800° С, толщина оксида после первой стадии — 105 нм).

обеих стадий окисления составляла 800° С, толщина оксида после 1-ой стадии 105 нм, промежуточный отжиг проводился при температуре 1100° С в течение 40 мин к скорости окисления образцов без предварительного отжига от времени. Как видно из рисунка, расчёт по модели при значении $D_1 = D_1^{(100)}$ (сплошная кривая) позволяет объяснить увеличение скорости окисления до 5 раз при наличии промежуточного отжига.

Двухстадийное окисление кремния ориентации (111) изучалось в эксперименте Ландсбергера и Тиллера [10] после выращивания оксида толщиной 1070 Å при температурах первой стадии 800° С и 1180° С. Исследовалось влияние времени второй стадии окисления на кинетику роста оксида при температуре второй стадии 800° С. Параметры модели для Si(111) были определены по данным [10] на первой стадии окисления:

$$D_1^{(111)} = 0.19 \exp(-2.06/k_B T), \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau^{(111)} = 6.57 \cdot 10^{-7} \exp(2.59/k_B T), \text{ с}.$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по двухстадийному окислению при $D_1 = D_1^{(111)}$ представлено на рис. 5. Как видно из рисунка, расчёт по модели позволяет удовлетворительно описать увеличение скорости окисления на второй стадии при увеличении температуры первой стадии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе объёмной реакции окисления, влияния внутренних напряжений на коэффициент

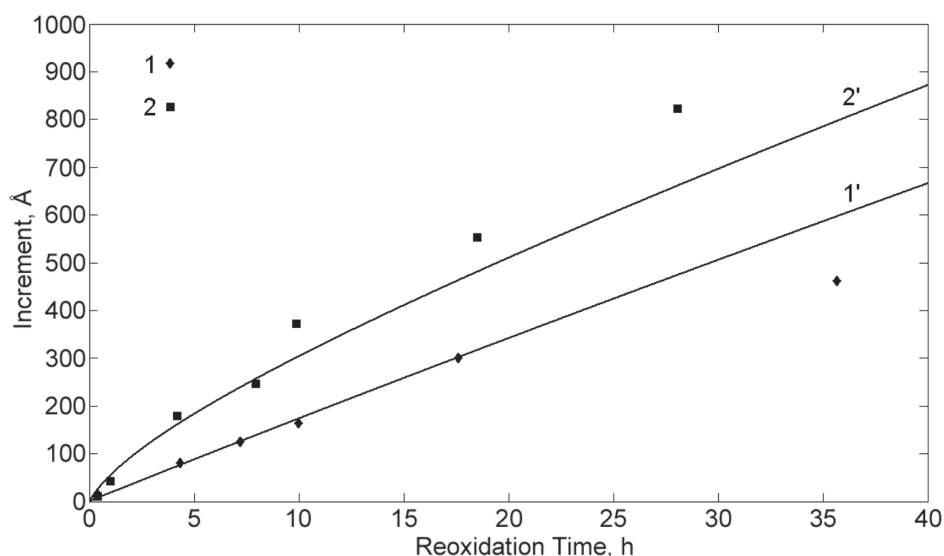


Рис. 5. Зависимость приращения толщины диоксида от времени второй стадии окисления Si(111) в сухом кислороде. Температура первой стадии окисления, °C: 1, 1' — 800° C, 2, 2' — 1180° C. 1, 2 — эксперимент [10], 1', 2' — расчет по модели. (Температура второй стадии — 800° C, толщина оксида после первой стадии — 1070 Å).

диффузии кислорода в диоксиде кремния и его релаксации в процессе последующего термического окисления или отжига разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния. Модель позволяет описать эффект памяти — зависимость скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. Сравнение расчетов по модели с имеющимися литературными экспериментальными данными [7—10] по термическому окислению кремния в две стадии и при наличии промежуточного отжига показало их удовлетворительное соответствие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.И., Федорович Н.А., Шеленикевич В.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 6. С. 1794—1795.
2. Eernisse E.P. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 38. № 1. P. 8—10.
3. Kobeda E., Irene E.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. № 2. P. 574—581.
4. Irene E.A., Tierney E., Angilello J. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 11. P. 2594—2597.
5. Marcus R.B., Cheng T.T. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 6. P. 1278—1282.
6. Deaton R., Massoud H.Z. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 7. P. 3588—3592.
7. Hamasaki M. // Solid-State Electronics. 1982. V. 25. № 3. P. 205—211.
8. Aijuria S.A., Prashant U., Kenkare, Anh Nghiem, Mele T.C. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 8. P. 4618—4624.
9. Imai K., Yamabe K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 7. P. 3849—3855.
10. Landsberger L.M., Tiller W.A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2825—2836.
11. Mott N.F., Rigo S., Rochet F., Stoneham A.M. // Phil. Mag. 1989. V. B60. № 2. P. 189—211.
12. Boumvol I.J.R. // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 36. P. 1—166.
13. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СВИС. / М.: Техносфера, 2003. 382 с.
14. Fargeix A., Ghibaudo G. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 12. P. 7153—7158.
15. Ghibaudo G. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 8. P. 3485—3488.
16. Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 12. P. 3770—3778.
17. Александров О.В., Дусь А.И. // ФТП. 2008. Т. 42. № 11. С. 1400—1406.
18. Stavola M., Patel J.R., Kimerling L.C., Freeland P.E. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 1. P. 73—75.
19. Kajihara K., Hirano M., Uramoto M., Morimoto Y., Skuja L., Hosono H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 1. P. 513—527.
20. Massoud H.Z., Plummer J.D., Irene E.A. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 11. P. 2685—2700.
21. Queeney K. T., Weldon M. K., Chang J. P., Chabal Y. J., Gurevich A. B., Sapjeta J., Opila R. L. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 3. P. 1322—1330.
22. Kimura K., Nakajima K. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 216. № 1—4. P. 283—286.
23. Chowdhuri A.R., Jin D.-U., Takoudis C.G. // Thin Solid Films. 2004. V. 457. P. 402—405.

Александров Олег Викторович — д.ф.-м.н., проф. Санкт-Петербургского электротехнического университета «ЛЭТИ» по кафедре электронного приборостроения; e-mail: Aleksandr_ov@mail.ru

Дусь Андрей Игоревич — аспирант Санкт-Петербургского электротехнического университета «ЛЭТИ»; e-mail: and_master@rambler.ru

Aleksandrov Oleg V. — doctor of physics-mathematics science, professor of the St.-Petersburg State Electrotechnical university «LETI», electronic device-construction department; e-mail: Aleksandr_ov@mail.ru

Dusj Andrei I. — post-graduate student of the St.-Petersburg State Electrotechnical university «LETI»; e-mail: and_master@rambler.ru