

# Моделирование технологических процессов

Лекция 6

# Вопросы к экзамену

- Моделирование окисления в присутствии маски. Вязкое течение  $\text{SiO}_2$ . Граничные условия.
- Численные модели окисления с учетом вязкоупругих свойств.
- Моделирование процесса диффузии в присутствии подвижных границ.
- Моделирование сегрегации примеси.
- Моделирование процесса силицидизации.

# **Особенности строения пленок диоксида кремния**

**Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  может принимать кристаллическую и аморфную форму.**

**Известны три кристаллические полиморфные формы диоксида кремния, образующиеся при атмосферном давлении:**

**кварц, тридимит и кристобалит.**

## **Особенности строения пленок кремния**

**Исследования спектра поглощения термического  $\text{SiO}_2$ , показателей преломления и плотностей позволяют сделать вывод, что по своему строению термический диоксид кремния близок к аморфному плавленому кварцу.**

**Однако при высокотемпературном окислении в аморфной структуре  $\text{SiO}_2$  присутствуют включения кристобалита.**

**Кристобалит как менее устойчивая модификация образуется в первую очередь и может сохраняться потому, что его превращения в тридимит приобретает заметную скорость только в присутствии примесей.**

## Структура кварцевого стекла

**Реальная структура кварцевого стекла состоит из упорядоченных и неупорядоченных областей. В предельном варианте возможно образование микропустот.**

**Такие особенности строения стекла соответствуют микрогетерогенной модели.**

**Степень микрогетерогенности аморфного вещества служит критерием, на основании которого состояние вещества может быть определено как**

**стеклообразное (при невысокой степени микрогетерогенности) или**

**нестеклообразное (высокая степень микрогетерогенности).**

**Превращение нестеклообразного состояния  $\text{SiO}_2$  в стеклообразное происходит в температурном интервале 950 – 970 К со скачкообразными изменениями энтальпии и показателя преломления.**

**Анализ физико-химических параметров стекло- и нестеклообразного состояния диоксида кремния позволяют сделать вывод , что получаемые термическим окислением кремния слои  $\text{SiO}_2$  находятся в состоянии более близком к стеклообразному, чем к нестеклообразному.**

**Слои  $\text{SiO}_2$  на кремнии имеют аморфную структуру и состоят из жестких тетраэдров, объединенных в кольцевые структуры.**

**Число звеньев в кольце – возрастающая функция угла мостиковой связи  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  между соседними тетраэдрами.**

**В 6-ти звенных кольцах угол равен  $144^\circ$ .**

**В 4-х звенных кольцах -  $120^\circ$ .**

**На границе раздела преобладают 4-х звенные кольца, а в глубине диоксида - 6-ти звенные.**



# Механические напряжения в системе Si - SiO<sub>2</sub>

- В термически окисленных слоях кремния экспериментально наблюдается наличие внутренних сжимающих напряжений.
- Механические напряжения в слоях SiO<sub>2</sub> делятся на макро- и микронапряжения.
- Макронапряжения характерны для всего образца.

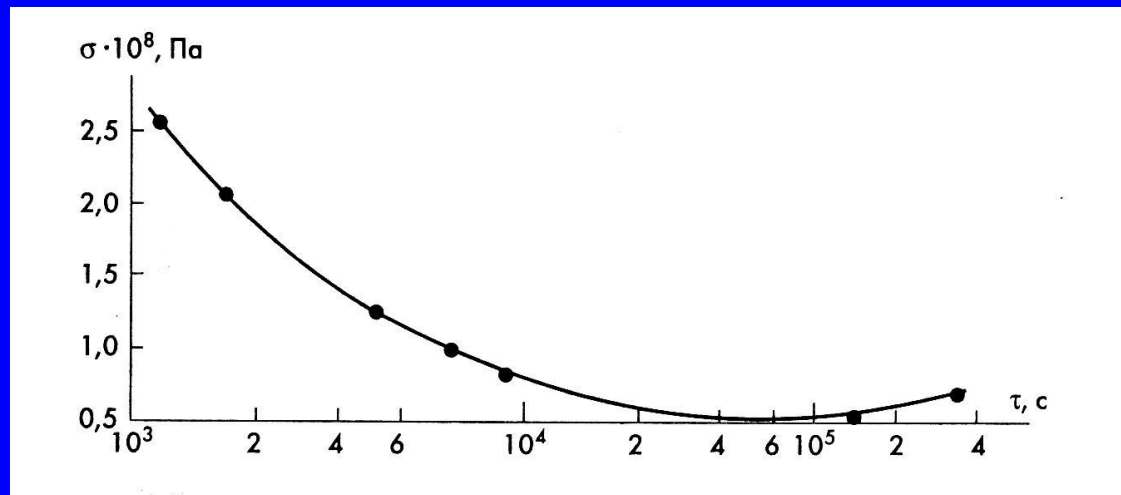
# Механические напряжения в системе Si - SiO<sub>2</sub>

- Известно, что пленка диоксида кремния упруго напряжена, и величина напряжений при комнатной температуре составляет  $5 \times 10^8$  Па.
- При этом внутренние напряжения в подложке на 1 – 2 порядка ниже.

## **Механические напряжения в системе Si - SiO<sub>2</sub>**

- **Наличие неоднородных микронапряжений в SiO<sub>2</sub> экспериментально доказано и является, по-видимому, важнейшей причиной нестабильности электрических параметров.**
- **В процессе хранения структур кремний – диоксид кремния происходит снижение величины механических напряжений в системе Si - SiO<sub>2</sub>**
- **Величина механических напряжений в слоях диоксида кремния зависит также от условий окисления, особенно от скорости охлаждения окисленных структур**

# Изменение величины механических напряжений в системе Si - SiO<sub>2</sub> от времени хранения.



**Условия хранения: температура 293 – 298 К,  
относительная влажность 50 – 80%**

# Структурная неоднородность термических окисленных слоев

- В начальный момент процесс окисления протекает как взаимодействие молекул кислорода с поверхностью полупроводника, т. е. как молекулярное взаимодействие адсорбента с адсорбатом, обусловленное дисперсионными силами.
- В результате химического взаимодействия кислорода с кремнием на монокристаллической поверхности должны возникать абсолютно одинаково ориентированные комплексы с максимальной возможной энергией связи Si – O.

# Структурная неоднородность термических окисленных слоев

- Реально в присутствии:
    - а) избытка кислорода,
    - б) неконтролируемых примесей,
    - в) дефектов на поверхности монокристалла
- на начальном этапе окисления могут зарождаются кластеры различных структурных модификаций, что приводит к структурной неоднородности диоксида кремния

# Двумерное моделирование процесса окисления

- Очень часто требуется провести окисление рельефной поверхности
- окисление отдельного участка подложки, не защищенного маской (локальное окисление).
- В качестве маски при окислении используется нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , коэффициент диффузии кислорода в котором очень мал.
- В подобных случаях окисление является существенно неоднородным.

# Вязкое течение $\text{SiO}_2$

- При окислении кремния лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования окисла
- При образовании единичного объема  $\text{SiO}_2$  расходуется 0.44 объема кремния.
- Генерация свободного объема происходит в результате вязкого течения  $\text{SiO}_2$



# Вязкое течение $\text{SiO}_2$

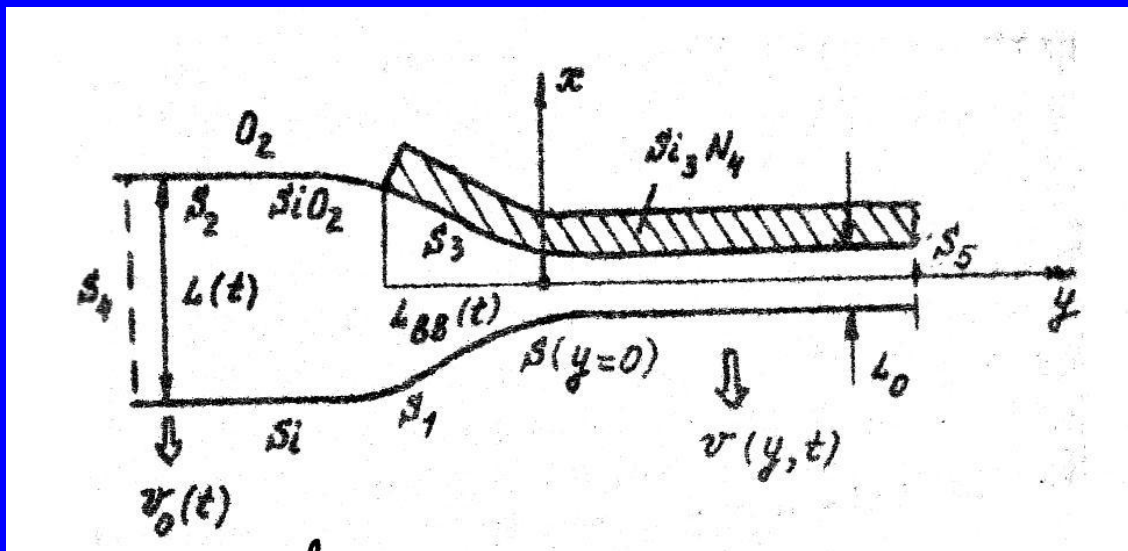
- Скорость роста оксида  $dx/dt$  можно выразить как:

$$dx/dt = K_A p^n \exp\{-[\Delta E_I + \Delta E_V]/kT\}$$

- где  $K_A$  – константа скорости химической реакции,  $n$  – ее порядок,  $p$  – давление окислителя,  $\Delta E_I$  – энергия связи Si - Si в подложке,  $\Delta E_V$  – энергия образования свободного объема,  $T$  – абсолютная температура.  $\Delta E_V$  представляет собой энергию активации вязкого течения диоксида кремния.
- Вязкость оксида и энергия образования свободного объема не являются константами, а зависят от температуры окисления и внутреннего строения  $\text{SiO}_2$

# Моделирование локального окисления.

## Аналитические модели.

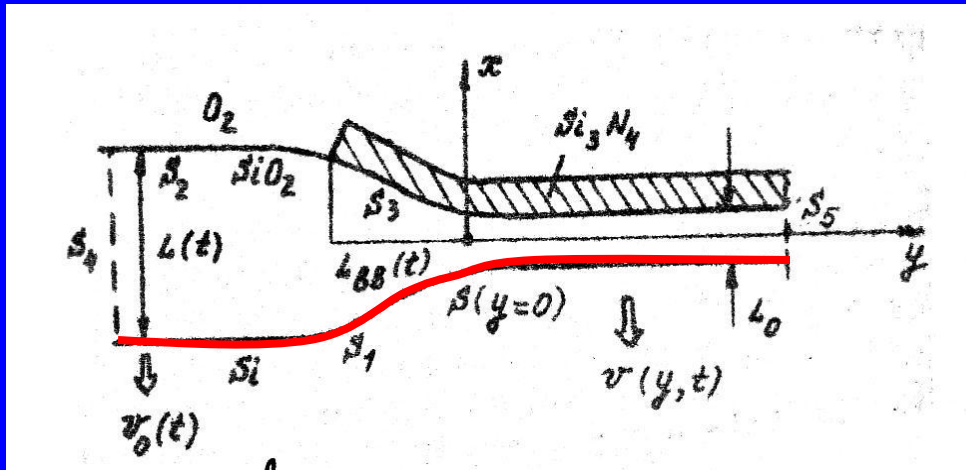


$L(y,t)$  – одномерная толщина окисла в любой точке  $y$ ,  $L_0$  – начальная толщина буферного слоя,  $L(t)$  – толщина окисла вне нитридной маски, определяемая по закону Дила – Гроува,  $\gamma$  – параметр бокового распространения окисла под маской

$$L(y,t) = L_0 + [L(t) - L_0] \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}}{\gamma} \cdot \frac{y}{L(t) - L_0} \right) \right] \right\}$$

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz \quad \text{функция ошибок}$$

# Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



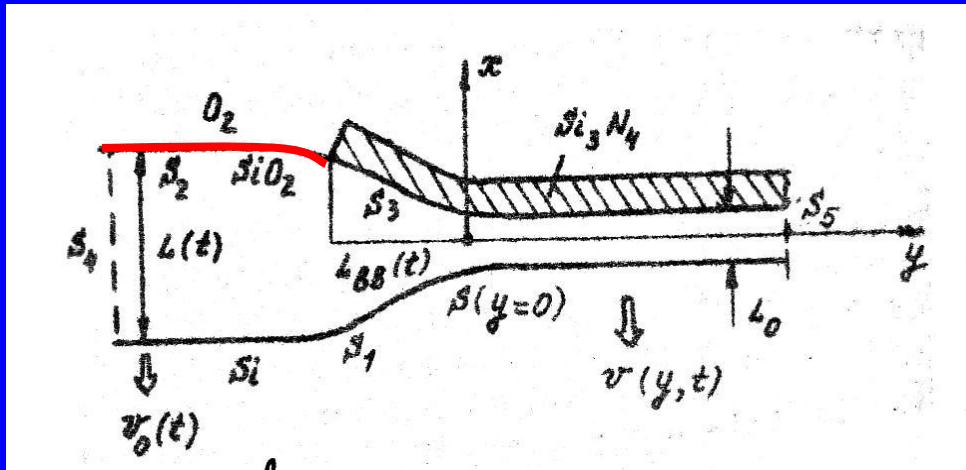
## Граничные условия

$S_1$ : скорость движения границы Si – SiO<sub>2</sub> пропорциональна потоку окислителя F

$$V = (1-b)F/N,$$

где  $b = 0.44$  – отношение объема кремния, перешедшего в окисел, к объему окисла (коэффициент поглощения кремния окислом),  $N$  – число молекул окислителя в единице объема окисла.

# Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



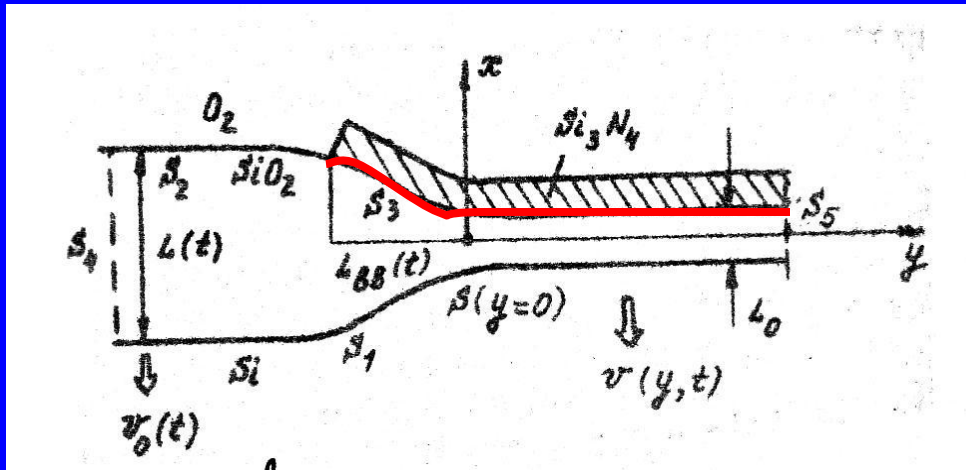
## Граничные условия

$S_2$ : граница окисла как вязкой жидкости определяется поверхностным натяжением, т.е. разностью давлений внутри и вне ( $p_{ATM}$ ) жидкости

$$p - p_{ATM} = -\gamma/R,$$

где  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $R$  – локальный радиус кривизны поверхности

# Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



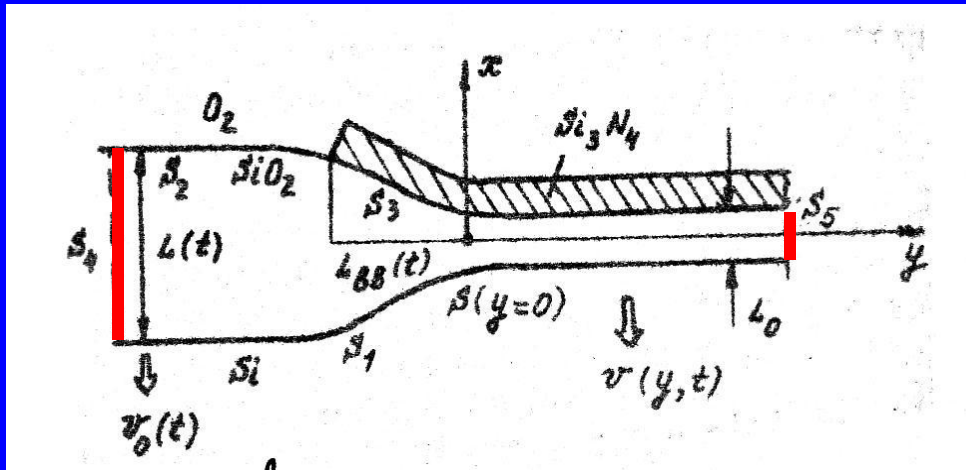
## Граничные условия

$S_3$ : под маской жидкость не проскальзывает, а прилипает, что выражается условием

$$\nabla \nabla \\ v \cdot t = 0$$

$\nabla$   
 $t$  — единичный вектор, касательный к поверхности

# Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



## Граничные условия

$S_4, S_5$  : На линиях симметрии структуры перемещение и давление равны нулю

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = 0,$$

$$p = 0$$

▣

$\mathbf{n}$  — единичный вектор нормали к поверхности

# Составляющие численных моделей неоднородного роста окисла

- исходная модель одномерного окисления (Массуда или Дила-Гроува);
- учет вязкоупругих свойств материалов;
- моделирование перемещения межфазной границы в пространстве;
- решение уравнения диффузии в присутствии движущихся границ

## Учет вязкоупругих свойств материалов.

- Свойства материалов определяют связь между механическими напряжениями и деформациями
- Упругие материалы способны сохранять свою форму. Кремний, по умолчанию, считается упругим материалом.
- Диоксид и нитрид кремния рассматриваются как вязкоупругие материалы. Учитывается зависимость вязкости от механических напряжений.



## Учет вязкоупругих свойств материалов. Вязкая модель.

При температурах окисления выше  $950^{\circ}\text{C}$  окисел можно рассматривать как вязкую жидкость. Тогда движение его границ определяется процессом вязкого течения согласно уравнению

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla p + \eta \nabla^2 v + f$$

$\rho, \eta$   
плотность и вязкость стекла,  $v$  – скорость движения элементов,  $p$  – давление,  $f$  – гравитационная сила.

# Учет вязкоупругих свойств материалов. Вязкая модель.

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla p + \eta \nabla^2 v + f$$

Большая вязкость и относительно малая скорость роста ( $v < 1$  нм/с) позволяют пренебречь в этом уравнении гравитационным и ускоряющим членами.

Тогда имеем уравнение Навье – Стокса, где вязкая сила уравновешивается градиентом давления

$$\eta \nabla^2 v = -\nabla p$$

# **Учет вязкоупругих свойств материалов. Вязкая модель.**

**В предположении, что окисел можно считать несжимаемой жидкостью, то уравнение непрерывности потока для вязкого течения несжимаемой жидкости имеет вид**

$$\Delta v = 0$$

**Если окисел нельзя считать несжимаемым, необходимо задать соотношение между давлением и плотностью окисла.**

# **Вязкоупругая модель**

**Если принимать во внимание упругопластичные свойства окисла и рассматривать его при температуре окисления как сжимаемую жидкость, то необходимо учитывать уравнение, описывающее соотношение между давлением и плотностью, а также рассчитывать механические напряжения в структуре.**

**В линейной вязкоупругой модели принимается линейная зависимость между механическим напряжением и тензором деформаций в окисле.**

# Причины возникновения механических напряжений

- 1. Рост материала. При окислении 1 объема кремния образуется 2.25 объема окисла. Имеется два движущихся фронта: со скоростью, направленной в кремний и со скоростью, направленной в окисел. Фронт, движущийся в окисел, является источником механических напряжений в окисле.

# Причины возникновения механических напряжений

- 2. Уплотнение материала. При повышенной температуре пористые материалы уплотняются. Повышение плотности уменьшает объем, уменьшение объема вызывает механические напряжения.

# Причины возникновения механических напряжений

- 3. Различие коэффициентов термического расширения у различных материалов приводит к механическим напряжениям, связанным с изменением температуры. В Sprocess все коэффициенты термического расширения рассчитываются относительно подложки.

# Причины возникновения механических напряжений

- 4. Изменение параметров кристаллической решетки кремния в присутствии германия или углерода. Если структура содержит, например, слой SiGe, то параметры решетки изменяются в зависимости от мольной доли Ge.



# Уравнения механики: силы уравновешены

Связь деформации и механических напряжений определяется типом материала (вязкий, вязкоупругий, упругий, пластичный) и соответствующей моделью.

Для всех типов материалов имеет место глобальное условие равновесия для тензора механических напряжений  $\sigma_{jk}$ :

$$\sum_k \frac{\partial \sigma_{jk}(\mathbf{v})}{\partial x_k} = 0$$

Тензор скорости деформации:  
Определяется через симметричную часть градиента скорости

$$\dot{\varepsilon}_{jk} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_j} \right)$$

# Тензор деформации

Включает две части:

- Девиационная часть (сдвиг, искривление, собственно деформация без учета изменения объема)
- Объемная деформация (рассчитывается по трем направлениям)

$$\varepsilon_{jk} = \underbrace{\varepsilon'_{jk}} + \frac{1}{3} \sum_l \varepsilon_{ll}$$

Указанное разделение позволяет строить модели, описывающие свойства материала, т.е. связь деформации и механических напряжений, на основе двух отдельных уравнений, для деформации сдвига и объемной деформации

# **Влияние механических напряжений на параметры моделей**

**Механические напряжения влияют на:**

- скорость реакции окисления**
- коэффициент диффузии окислителя**
- ВЯЗКОСТЬ**

# Моделирование окисления с учетом механических напряжений

Для расчета значений параметров модели окисления в присутствии механических напряжений используются два поля данных, определяемых через компоненты тензора механических напряжений

$$\text{Pressure} = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

$$\text{NStress} = -\sum_j \sum_k \sigma_{jk} n_j n_k$$

NStress используется для расчета скорости химической реакции окисления и определяется только на границе раздела кремний – окисел;  $n_j$  – вектор, нормальный к границе раздела

# Константа скорости химической реакции окисления

$$k(\text{NStress}, T) = k(T) \cdot \min \left\{ S_{max}, e^{\left( -\frac{\text{NStress} \cdot V_k}{k_B T} \right)} \right\}$$

$V_k$  – активационный объем, контролирующий влияние нормальных напряжений на скорость движения границы раздела;

$S_{max}$  – параметр, ограничивающий экспоненциальную составляющую

# Коэффициент диффузии частиц окислителя

$$D(\text{Pressure}, T) = D(T) \cdot \min \left\{ S_{max}, e^{\left( -\frac{\text{Pressure} \cdot VD}{k_B T} \right)} \right\}$$

**VD** – активационный объем, зависит от типа диффундирующих частиц (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O);

**S<sub>max</sub>** – параметр, ограничивающий экспоненциальную составляющую

# Вязкость

Для вязких и вязкоупругих материалов параметр вязкости  $\eta$  зависит от температуры и сдвигающих (касательных) механических напряжений  $\sigma_s$ :

$$\eta(\sigma_s, T) = \eta(T) \cdot \frac{\sigma_s / \sigma_{\text{crit}}}{\sinh(\sigma_s / \sigma_{\text{crit}})}$$

$\sigma_{\text{crit}}$  – критическое напряжение, определяющее предел вязкости.

Диоксид и нитрид кремния в Sprocess по умолчанию имеют вязкость, зависящую от механических напряжений.

# Решение уравнения диффузии в присутствии движущихся границ

Если границы раздела неподвижны, то процесс диффузии описывается первым законом Фика и уравнением непрерывности

$$\vec{J} = -D\nabla N + Z\mu N_I \vec{E} \qquad \frac{\partial N}{\partial t} = -\operatorname{div} J$$

$Z$  – зарядовое состояние иона примеси,  $\mu$  – подвижность примеси,  $N_I$  – концентрация электрически активной примеси,  $E$  – напряженность электрического поля

Пусть  $v$  – скорость движения границы, тогда уравнение непрерывности будет иметь вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} + v \cdot \operatorname{grad} N + \operatorname{div} J = 0$$



**Из уравнения непрерывности**

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} N + \mathit{div} J = 0 \quad \text{при условии} \quad \mathit{div} \mathbf{v} = 0$$

**получаем**

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathit{div} (J + N\mathbf{v}) = 0$$

**Диффузионный поток заменяется суммой диффузионного потока и конвективного потока.**

**При окислении и силицидизации конвективный поток может доминировать**

## Учет перераспределения примеси в структуре в процессе окисления

- Диффузия примесей в окислительной атмосфере моделируется с учетом двух факторов:
- 1. изменение скорости (ускорение или замедление) процесса диффузии в присутствии окислительной атмосферы; экспериментально наблюдается ускорение диффузии бора и замедление диффузии сурьмы в окислительной атмосфере.
- 2. сегрегация примеси на границе раздела кремний – окисел.

# Сегрегация примеси

Равновесный коэффициент сегрегации – это отношение равновесных растворимостей примеси при данной температуре в кремнии и окисле

$$m_0 = C_0^{Si} / C_0^{SiO_2}$$

Для бора  $m_0 = 0.1 - 0.3$  (бор поглощается окислом); для донорных примесей  $m_0 > 10$  (донорная примесь выталкивается из окисла в кремний).

Во время роста окисла нарушается равновесное соотношение концентраций, определяемое выражением

$$N^{Si} = m_0 N^{SiO_2}$$

$N^{Si}, N^{SiO_2}$

- концентрация примеси вблизи границы раздела.  
Появляется сегрегационный поток примеси  $J_S$

$$J_S = \lambda_S (N^{SiO_2} - N^{Si} / m_0) + b v_{ox} N^{Si}$$

$\lambda_S$  константа скорости химической реакции сегрегации,  $b=0.44$  – коэффициент поглощения кремния окислом,  $v_{ox}$  – скорость роста окисла

Эффективный коэффициент сегрегации в процессе роста окисла, считая, что поток примеси в окисле пренебрежимо мал

$$m_{\text{эфф}} = m_0 (1 + v_{ox} / \lambda_S) (1 + m_0 b v_{ox} / \lambda_S)$$

## **Силицидизация**

**Один из заключительных этапов формирования транзисторных структур.**

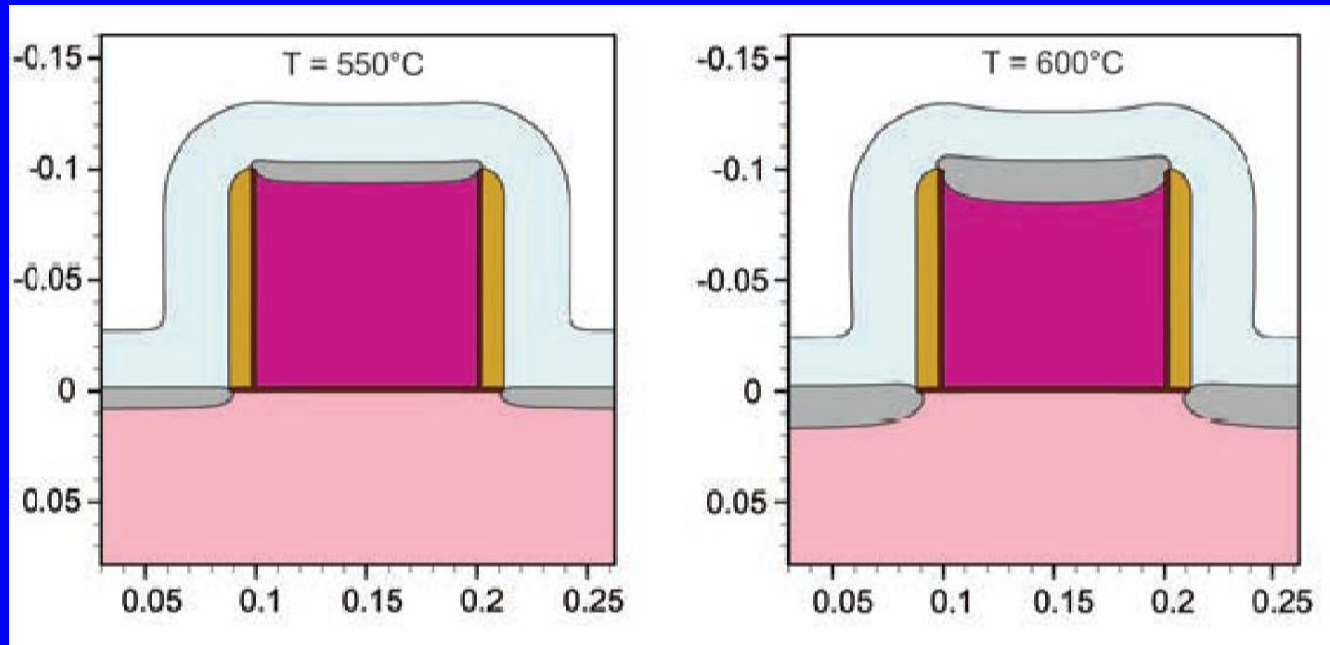
**Если силицидообразующий металл и кремний контактируют во время высокотемпературного отжига, идет образования нового слоя – слоя силицида.**

**К таким металлам относятся Ti, Ta, Co, W, Pt, Mo.**

**Взаимодействовать эти металлы могут с кремнием, поликремнием и кремний - германиевыми слоями SiGe.**

**Процесс силицидизации входит в число структурообразующих операций и моделируется наряду с отжигом и окислением.**

# *Рост $TiSi_2$ при различных температурах*



# Структура модели силицидизации

Силицидизация с точки зрения моделирования— процесс еще более сложный, чем окисление.

В окислении задействованы 2 слоя: кремний и окисел, соответственно, моделируются два слоя переменной толщины.

Считается также, что в процессе окисления диффундируют только частицы окислителя, а диффузией кремния в окисел можно пренебречь.

В процессе силицидизации участвуют три слоя: кремний, силицид и силицидообразующий металл.

При силицидизации кремний является активно диффундирующей компонентой, также, как и металл, и подвижных границ в этой задаче уже не две, а три.

## **Параметрическая модель силицидизации**

**Когда высокая точность не обязательна, используется параметрическая модель.**

**Суть модели: введение нового слоя силицида в местах протекания реакции металл – кремний.**

**Рост силицида не моделируется, а сразу устанавливается его конечная толщина, оцениваемая по модифицированному уравнению Дила – Гроува.**

**Толщина металла остается неизменной, слой силицида углубляется в кремний.**

**Модель довольно грубая, бывает полезна, если важен сам факт появления нового слоя с определенными свойствами**

## **Двумерное моделирование силицидизации**

- **Генерация начального слоя силицида (начальная толщина силицида по умолчанию 2 нм) на всех границах, по которым имеется контакт силицидообразующего металла и кремния в любом виде.**
- **Наиболее точная модель учитывает две составляющие роста силицида:**
- **растворение кремния в силициде, диффузия частиц кремния через силицид к границе с металлом и реакция на этой границе кремния и металла с образованием силицида**
- **растворение металла в силициде, диффузия металла через силицид к границе с кремнием, взаимодействие металла с кремнием на этой границе с образованием силицида.**



# Расчет составляющих роста силицида

**Граничные условия:**

**- для частиц кремния на границе кремний – силицид реакция растворения, на границе силицид - металл - химическая реакция образования силицида;**

**для частиц металла – реакции растворения и образования силицида меняются местами (границами)**

**Для точного моделирования необходимо также учитывать возникающие в структуре механические напряжения**

# Расчет составляющих роста силицида

Используется уравнение непрерывности при условии движущихся границ, включающее сумму диффузионного и конвективного потоков

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{J} + N \cdot \mathbf{v}) = 0$$

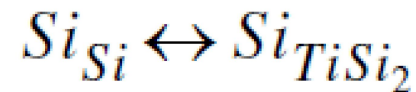
$N$  – концентрация диффундирующих частиц (кремния или металла),

$\mathbf{J}$  диффузионный поток

$\mathbf{v}$  скорость изменения объема слоя

# Расчет процесса силицидизации при условии диффузии кремния

- Обратимая реакция растворения Si на границе Si- TiSi<sub>2</sub>:



$$R_f \equiv K_f (C_{Si} - C_{star})$$

$$R_g \equiv \text{Beta } R_f$$

$R_f$  и  $R_g$  – диффузионный поток и поток химической реакции на границе Si – TiSi<sub>2</sub>,  $C_{Si}$  – концентрация Si в TiSi<sub>2</sub>,  $C_{star}$  – равновесная концентрация Si на границе раздела Si-TiSi<sub>2</sub>,  $K_f$  – коэффициент массопереноса, Beta = 1 (по умолчанию)

# Движение границы Si-TiSi<sub>2</sub>

Растворение каждого атома Si приводит к изменению объема Si:

$$\Delta V = \frac{\text{Beta}}{\text{Density.Grow}}$$

$$\text{Density.Grow} = 5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

# Расчет процесса силицидации при условии диффузии кремния

- Диффузия Si через слой силицида

$$\frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{star} \nabla C_{Si})$$

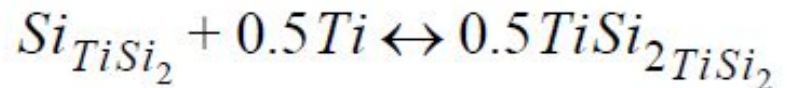
**$D_{star}$**  – коэффициент диффузии Si в  $TiSi_2$

# Расчет процесса силицидизации при условии диффузии кремния

- Химическая реакция образования силицида (необратимая)

$$R_f \equiv K_f (C_{Si} - C_{star})$$

$$R_g \equiv \text{Beta } R_f$$



$R_f$  и  $R_g$  – диффузионный поток и поток химической реакции на границе  $Ti - TiSi_2$ ,  $C_{Si}$  – концентрация  $Si$  в  $TiSi_2$ ,  $C_{star}$  – равновесная концентрация  $Si$  на границе раздела  $Ti-TiSi_2$ ,  $K_f$  – коэффициент массопереноса,  $\text{Beta} = 0.5$

# Движение границы Ti-TiSi<sub>2</sub>

Изменение объема Ti и TiSi<sub>2</sub>:

$$\Delta V = \frac{\text{Beta}}{\text{Expansion.Ratio} * \text{Density.Grow}}$$

**Expansion.Ratio = 2.42; Density.Grow = 2.34x10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup>**

# Схема процесса моделирования окисления/силицидизации

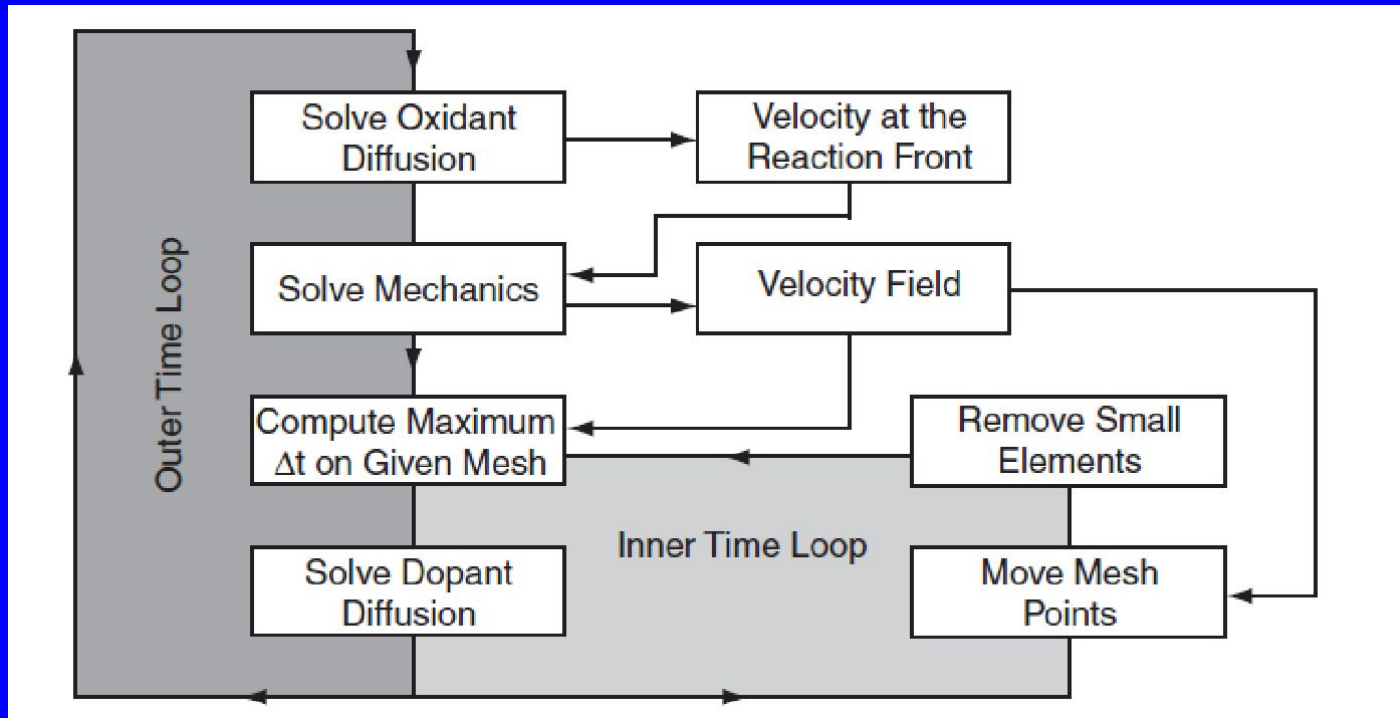


Схема процессов, включающих рост одного материала за счет другого, содержит два цикла: внутренний и внешний



# Внешний временной цикл

- Расчет диффузии окислителя
- Расчет скорости движения фронта (скорость роста)
- Расчет механических напряжений
- Распределение скоростей в каждой точке структуры
- Вход во внутренний цикл

# Внутренний временной цикл

- Для имеющейся сетки и распределения скоростей определяется временной шаг, предотвращающий коллапс элементов сетки
- Рассчитываются процессы диффузии примесей
- Перемещаются узлы сетки в соответствии с заданными скоростями, малые элементы удаляются
- Шаги повторяются до окончания времени текущего внешнего цикла

# Преобразование сетки

На границе раздела скорости роста нового слоя используются для анализа механических напряжений, скорости поглощения старого слоя – для модернизации сетки. Элементы сетки в растущем слое растягиваются (требуется разделение), элементы сетки в поглощаемом слое сжимаются (требуется удаление)

