

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Практическое занятие №6

По курсу ФХОМиНЭ

Классификация методов получения окисных плёнок



Особенности процесса термического окисления

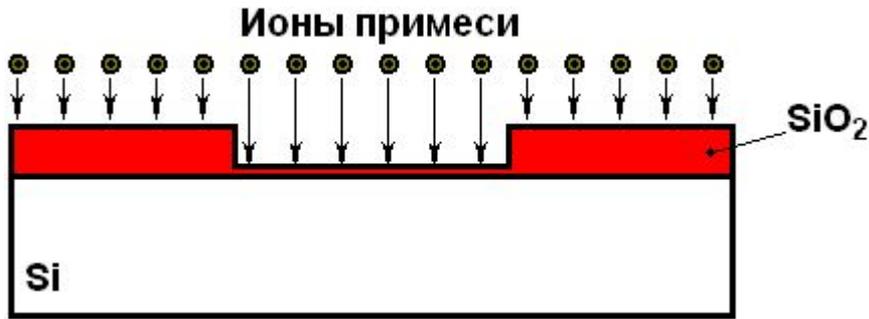
Процесс термического окисления относится к группе методов формирования диэлектрических пленок с частичным расходом материала подложки

Слой SiO_2 – результат физико-химического взаимодействия кремния с окислителем (сухой или влажный O_2 , пары H_2O).

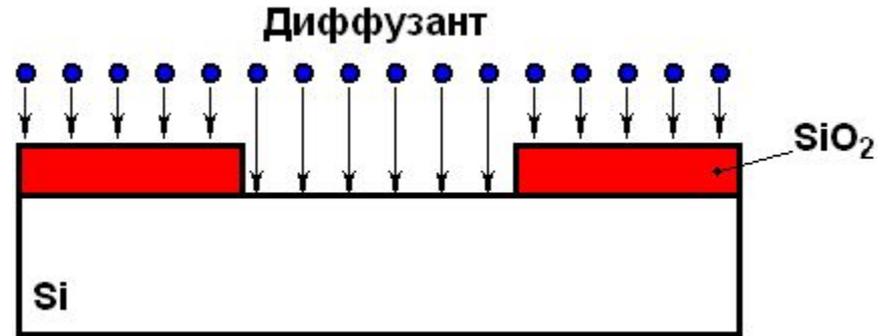
Термическое окисление является базовым технологическим процессом в производстве ИИЭ.

Применение слоёв термического SiO_2 в технологии формирования ИИЭ²

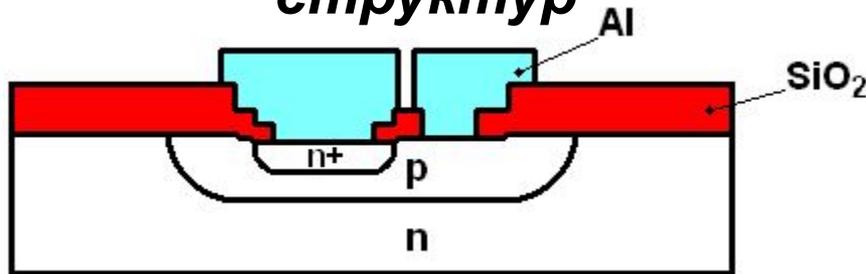
Маска и защитное покрытие при ионной имплантации



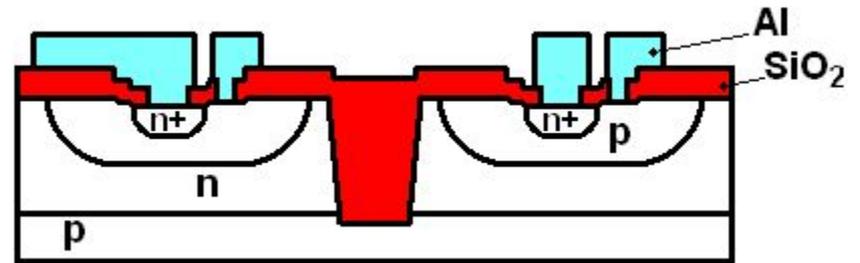
Маска при диффузии



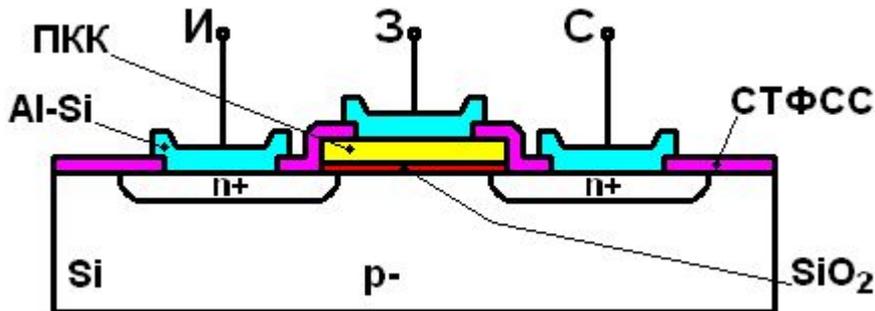
Пассивирование поверхности структур



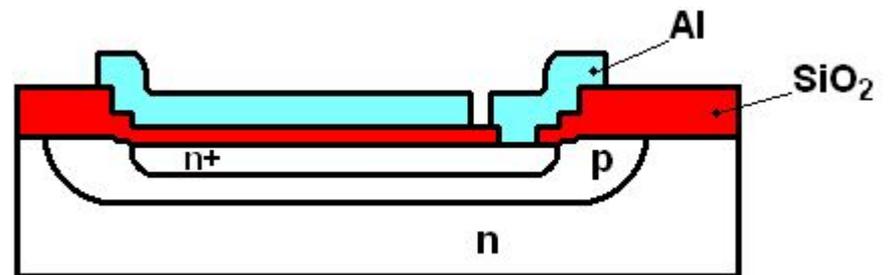
Диэлектрическая изоляция элементов друг от друга



Подзатворный диэлектрик



Конденсаторный диэлектрик



Требования к слоям SiO₂

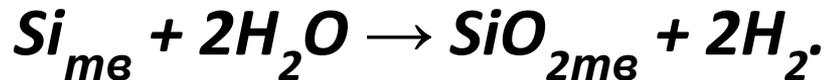
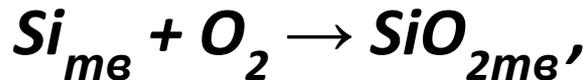
- **Высокое удельное сопротивление ($>10^{14}$ Ом×см);**
- **Определенная диэлектрическая проницаемость;**
- **Согласование ТКЛР с другими контактирующими слоями;**
- **Высокое напряжение пробоя;**
- **Минимальная дефектность (отсутствие пор);**
- **Однородность по толщине и площади;**
- **Минимальная величина встроенного заряда;**
- **Технологичность (процесс получения должен быть простым, управляемым, воспроизводимым, не нарушать свойства сформированных элементов).**

Свойства SiO_2 при температуре 300 К

Параметр	Ед. изм.	Значение
Температура плавления	°С	~1600
Плотность	г/ см³	2,2
Показатель преломления	-	1,46
Диэлектрическая постоянная	-	3,9
Электрическая прочность	В×см	10⁷
Линия ИК поглощения	мкм	9,3
Ширина запрещённой зоны	эВ	9,0
Коэффициент теплового расширения	°С⁻¹	5×10⁻⁷
Коэффициент теплопроводности	Вт×см⁻¹×К⁻¹	0,014
Удельное сопротивление постоянному току	Ом×см	10¹⁴ – 10¹⁶

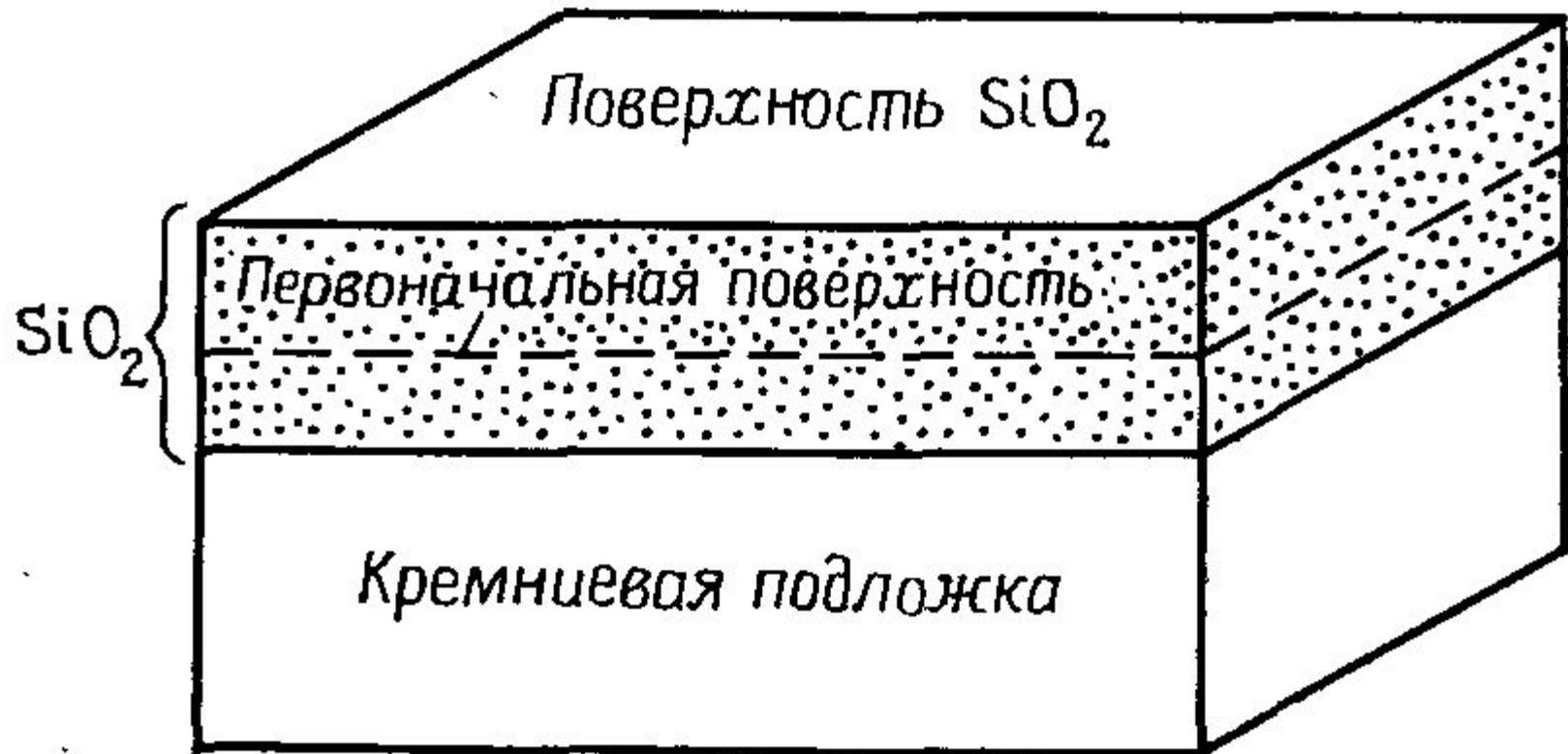
Основы теории роста SiO_2

Поверхность кремния легко окисляется. При экспозиции кремниевой подложки в атмосфере происходит быстрое формирование окисной плёнки:



При протекании процесса окисления граница Si-SiO_2 двигается в глубь кремниевой подложки. Однако из-за происходящего расширения объёма внешняя поверхность плёнки SiO_2 не совпадает с первоначальной поверхностью кремния.

Рост SiO_2



Рост окисной плёнки толщиной d происходит за счёт слоя кремния толщиной $0,44d$.

Кинетика окисления кремния

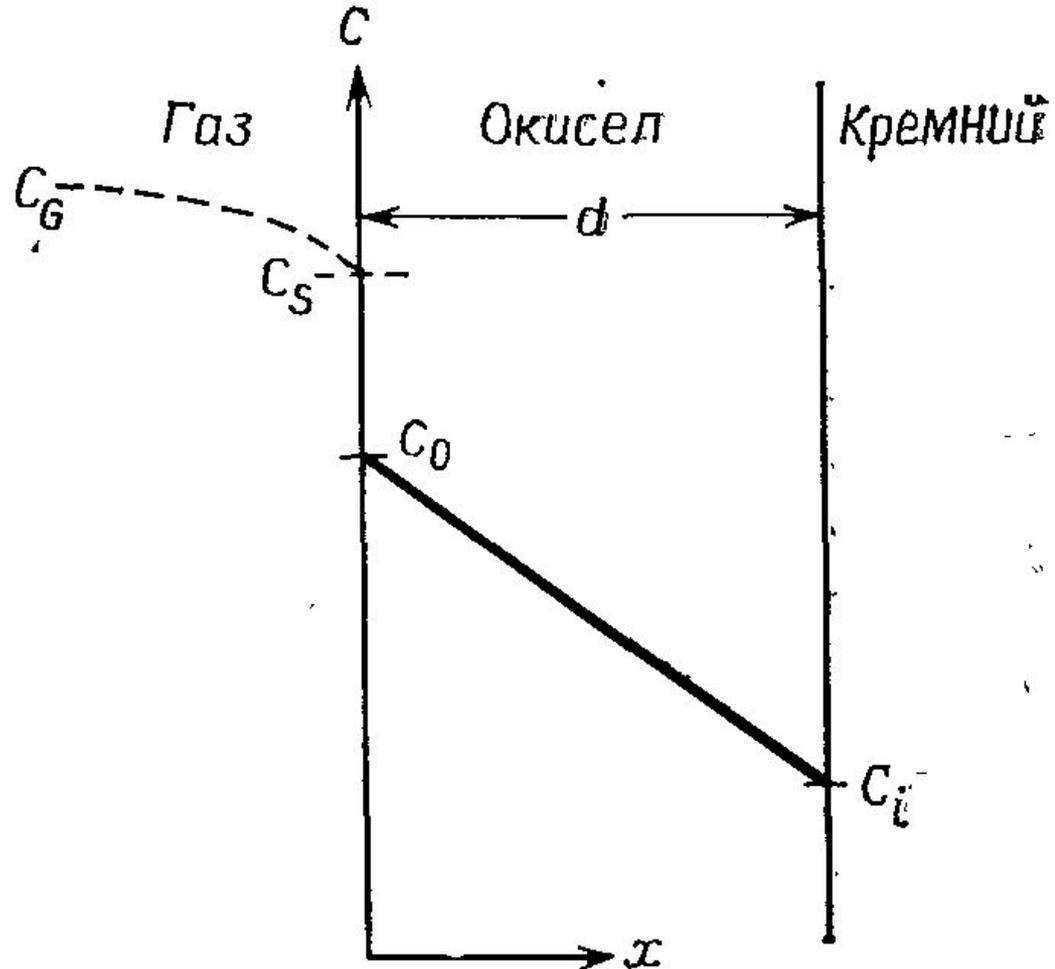
Кинетика окисления описывается моделью Дила и Гроува.

Модель применима:

- в диапазоне температур 700 – 1300 °С;***
- парциальных давлений O_2 $(0,2 - ,0) \times 10^5$ Па;***
- толщины окисных плёнок от 30 до 2000 нм;***
- для атмосферы кислорода и/или паров воды;***
- при отсутствии диссоциации молекул окислителя.***

Модель термического окисления

Окисляющие элементы диффундируют из объёма газовой среды на границу раздела газ – окисел (**поток F_1**), переносятся через уже образованный окисел по направлению к кремнию (**поток F_2**) и реагируют на границе раздела фаз Si-SiO₂ с кремнием (**поток F_3**). C_G – концентрация окислителя в объёме газовой фазы; C_S – вблизи поверхности окисла; C_0 – равновесная концентрация в окисле на внешней стороне; C_i – вблизи границы раздела фаз.



Уравнение для потока F_1

Поток F_1 пропорционален разности концентраций окислителя: $F_1 = h_G (C_G - C_S)$,

где h_G – коэффициент массопереноса в газовой фазе.

Согласно закону Генри:

$$C_0 = H p_S C^* = H p_G,$$

где C^* -равновесная объёмная концентрация в окисле, p_S – парциальное давление в газовой фазе вблизи поверхности окисла, p_G – парциальное давление в объёме газовой фазы, H – постоянная Генри.

При использовании закона Генри совместно с законом идеальных газов:

$$C_G = p_G / kT, \quad C_S = p_S / kT.$$

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

где h – коэффициент массопереноса в газовой фазе, определяемый как:

$$h = h_G / HkT.$$

Уравнение для потока F_2

Поток частиц окислителя через окисел для любой точки d описывается законом Фика:

$$F_2 = -D \frac{dC}{dd},$$

где D – коэффициент диффузии, dC/dd – градиент концентрации частиц окислителя в окисле.

При установившемся процессе поток F_2 одинаков для любой точки окисла ($dF_2/dd=0$):

$$F_2 = \frac{D(C_0 - C_i)}{d_0},$$

где d_0 – толщина окисла.

Уравнение для потока F_3

Поток, соответствующий реакции, пропорционален C_i :

$$F_3 = k_s^i C_i,$$

где k_s – константа скорости химической реакции окисления кремния.

Решение уравнений для C_i и C_0

Для установившегося потока соблюдается условие $F_1 = F_2 = F_3$. Тогда совместное решение уравнений даёт следующие выражения для C_i и C_0 :

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_0}{D}};$$
$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{k_s d_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_0}{D}}.$$

Предельные случаи уравнений для C_i и C_0

1. Если D слишком мал, то $C_i \rightarrow 0$, $C_0 \rightarrow C^*$, т.е. реакция идет при диффузионном контроле.

2. Если D слишком велик, то реакция идет при кинетическом контроле:

$$C_i = C_0 \rightarrow C^*/(1+k_s h).$$

Определение числа молекул окислителя, входящих в состав SiO_2

Окисел содержит $2,2 \times 10^{22}$ молекул SiO_2 в 1 см^3 . На создание одной молекулы SiO_2 требуется одна молекула O_2 или 2 молекулы H_2O .

Таким образом число молекул окислителя, входящих в 1 см^3 окисла (N_1) составляет:

-4×10^{22} для окисления в парах воды. $2,2 \times 10^{22}$ для окисления в сухом кислороде

Тогда:

$$N_1 \frac{dd_0}{dt} = F_3 = \frac{k_s C^*}{1 + k_s / h + k_s d_0 / D}$$

Зависимость толщины от времени процесса

где: $d_0^2 + Ad_0 = B(t + \tau^{(*)}),$

$$A = 2D(1/k_s + 1/h), \quad B = 2DC^* / N_1,$$

$$\tau = (d_i^2 + Ad_i) / B.$$

Величина **T** соответствует сдвигу по временной оси, учитывающему наличие первоначального слоя окисла толщиной d_i .

Тогда решение $(*)$ имеет вид:

$$\frac{d_0}{A/2} = \left(1 + \frac{t + \tau}{A^2 / 4B} \right)^2 - 1.$$

Предельные случаи решения уравнения для толщины окисла

1. Большое время окисления ($t \gg \tau$):

$$d_0^2 = Bt.$$

Уравнение $d_0^2 = Bt$ представляет собой параболический закон, B – параболическая константа скорости окисления.

2. Малое время окисления ($t + \tau \ll A^2/4B$):

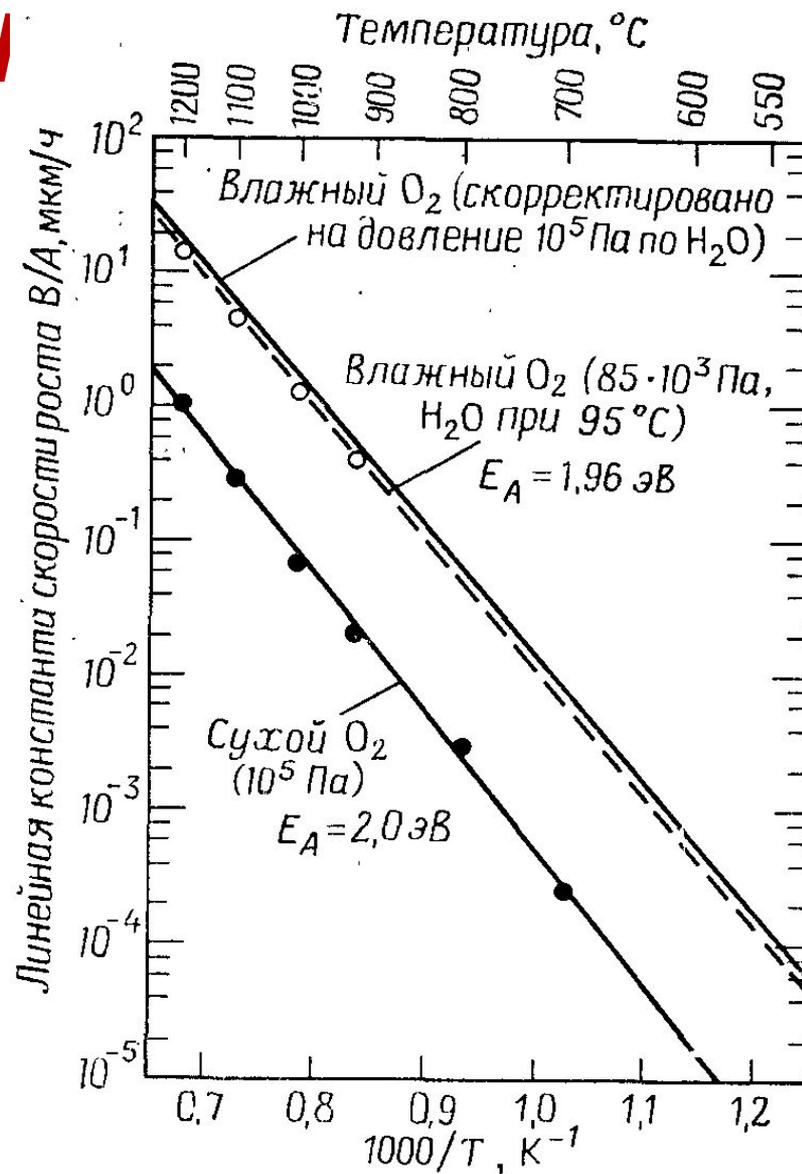
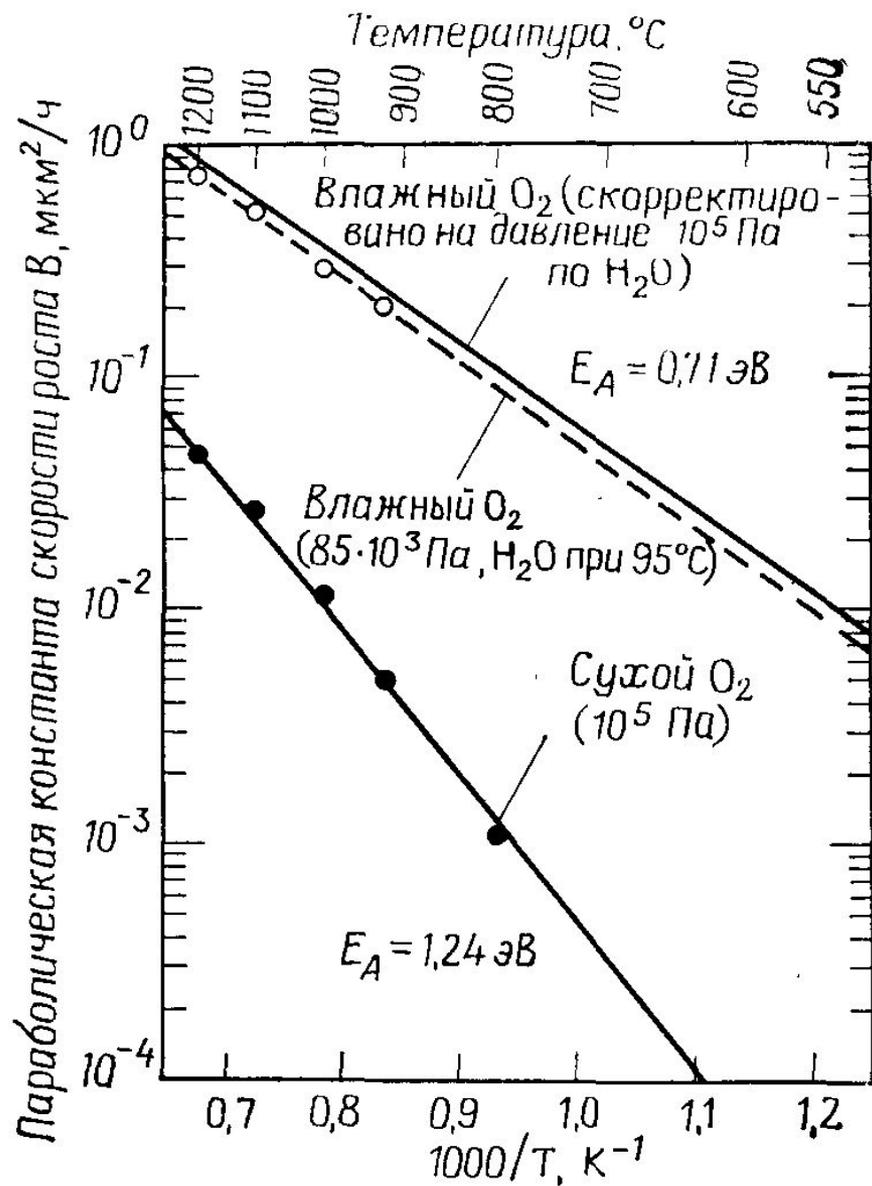
$$d_0 = \frac{B}{A}(t + \tau).$$

Уравнение $d_0 = \frac{B}{A}(t + \tau)$ представляет собой линейный закон,

B/A – линейная константа скорости окисления:

$$B/A = \left[k_s h / (k_s + h) \right] (C^* / N_1).$$

Зависимости параболической и линейной констант от



Константы скорости окисления

Температура окисления, °С	A , мкм	Параболическая константа скорости окисления B , мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A , мкм/ч	t , ч
Влажный кислород				
1200	0,05	0,720	14,40	0
1100	0,11	0,510	4,64	0
1000	0,226	0,287	1,27	0
920	0,50	0,203	0,406	0
Сухой кислород				
1200	0,040	0,045	1,12	0,027
1110	0,090	0,027	0,30	0,076
1000	0,165	0,0117	0,071	0,37
920	0,235	0,049	0,0208	1,40
800	0,370	0,011	0,0030	9,0

Особенности получения тонких слоев окисла

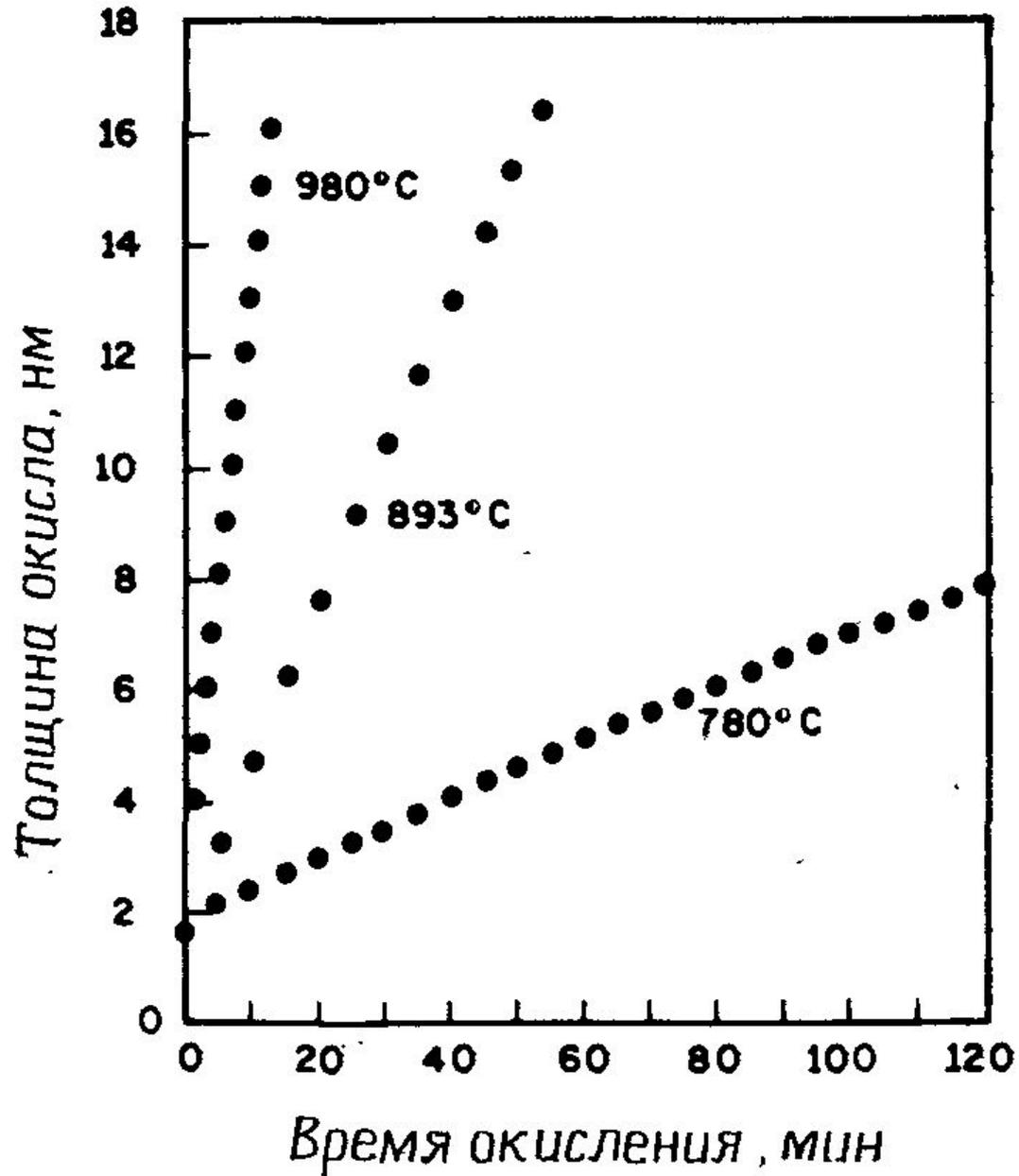
Кинетика роста окисла для тонких плёнок окисла однозначно не установлена. При толщине окисла до 20 нм скорость роста аномально высокая и не согласуется с моделью Дила-Гроува.

Для получения тонких слоев окисла с воспроизводимыми свойствами их рост должен происходить достаточно медленно.

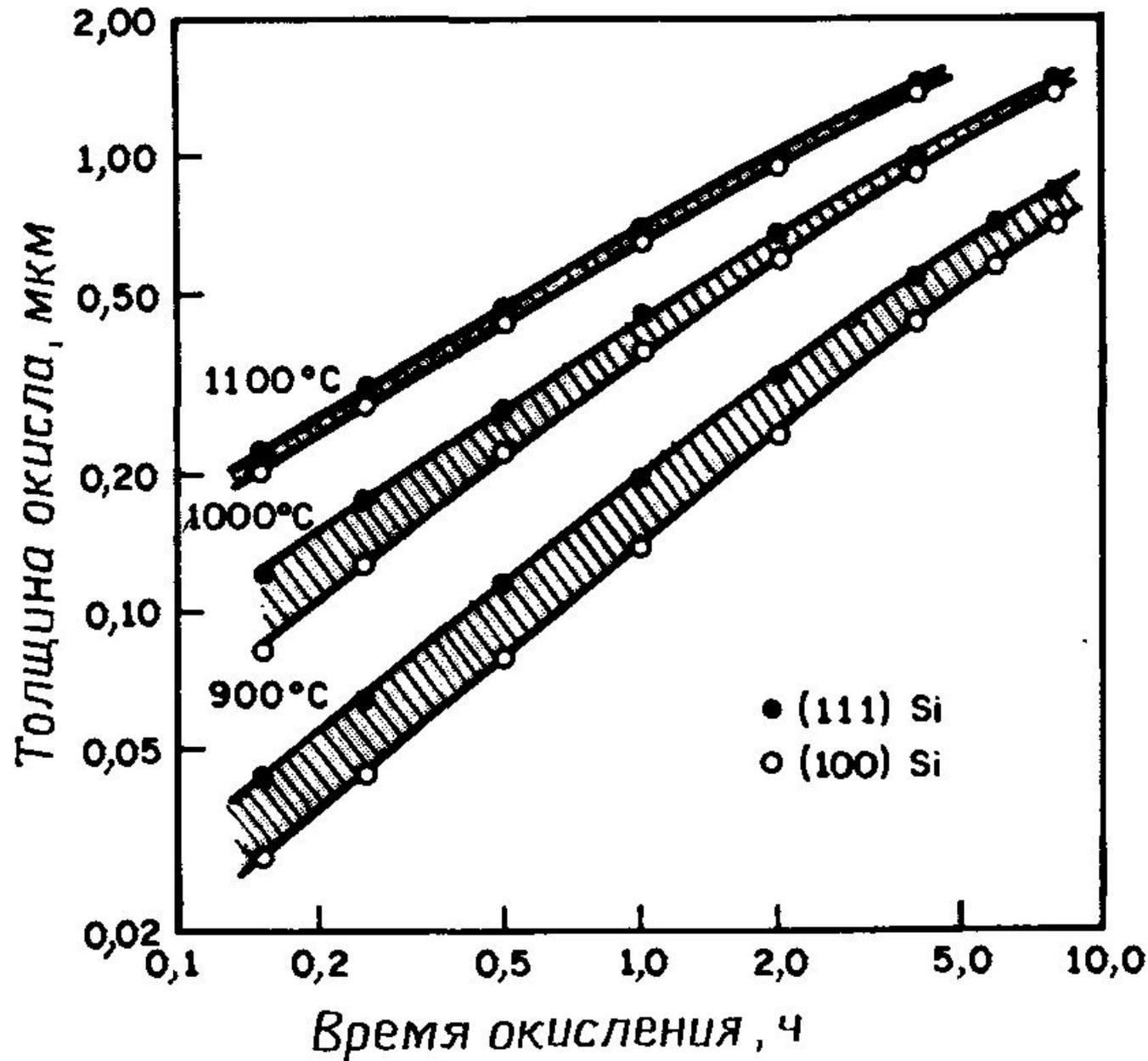
Используемые приёмы:

- Окисление в сухом кислороде с добавлением HCl;**
- Окисление при пониженном давлении;**
- Окисление при повышенном давлении и низкой температуре во влажном кислороде.**

Рост тонких слоёв SiO_2 в сухом O_2



Влияние ориентации кремния

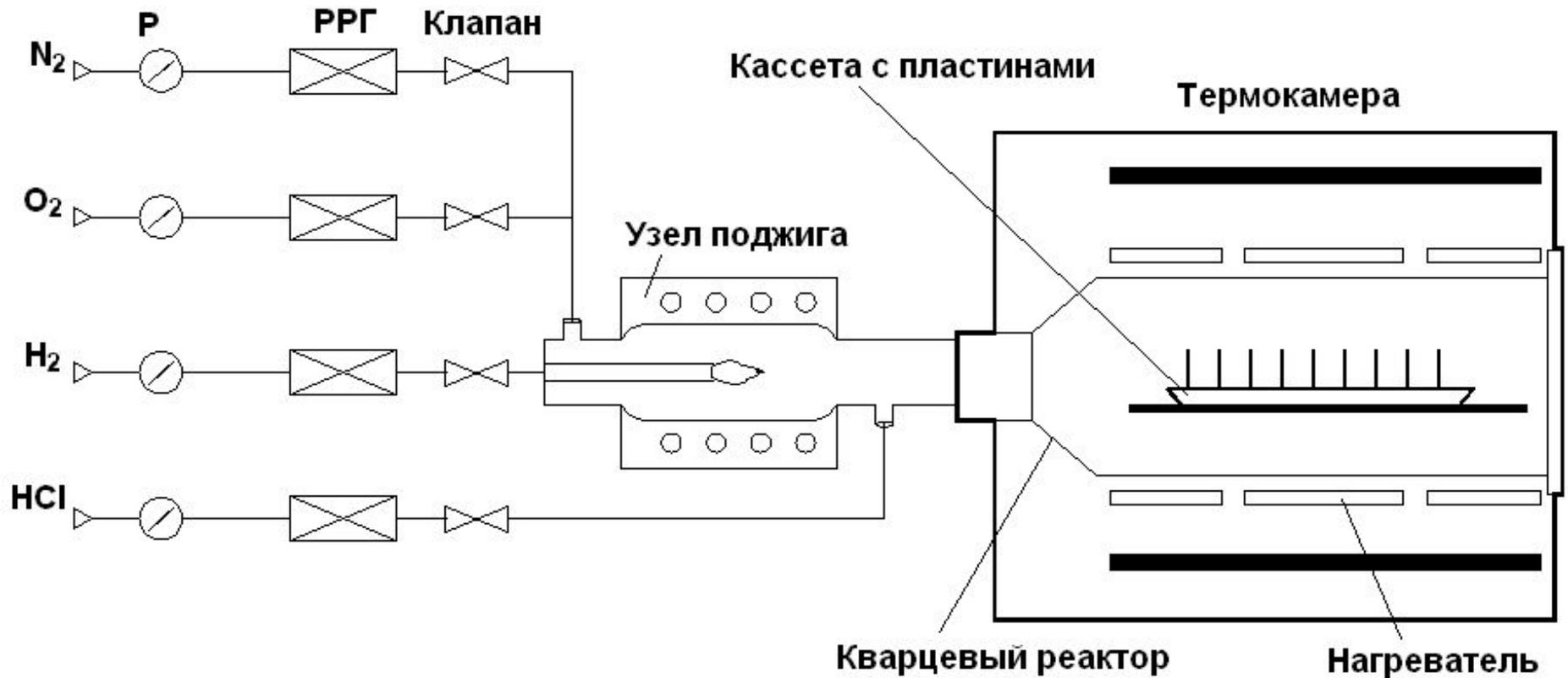


Влажный O_2
 $P_{H_2O} - 85 \times 10^3 \text{ Па}$

Термодиффузионная система пирогенного окисления «Оксид»



Схема канала пирогенного окисления



Выбор метода окисления

Определяется необходимой толщиной и свойствами формируемого окисла:

- Относительно тонкие окисные плёнки с минимальным зарядом на границе раздела выращивают в сухом кислороде;**
- Если критичным параметром является содержание ионов Na, то используют окисление в системе HCl-O₂;**
- При формировании толстых окисных плёнок (> 0,5 мкм) используют окисление во влажном кислороде при атмосферном либо повышенном (до 25 атм.) давлении.**

Техника окисления

Наиболее распространенный метод окисления при атмосферном давлении реализуется в кварцевых диффузионных трубах. Подложки кремния располагаются в вертикальном положении в пазах кварцевой лодочки. Типичная температура окисления лежит в интервале **от 800 до 1200 °С** и должна поддерживаться в процессе **с точностью ± 1 °С** (для обеспечения однородности).

Подложки подвергают очистке, сушке, размещают в лодочки и автоматически вдвигают в печь, нагретую до температуры **800 – 900 °С**. После этого температуру повышают (для предотвращения коробления подложек). По окончании процесса окисления температуру в печи постепенно снижают и подложки вынимают наружу.

Комбинирование сухого и влажного окисления

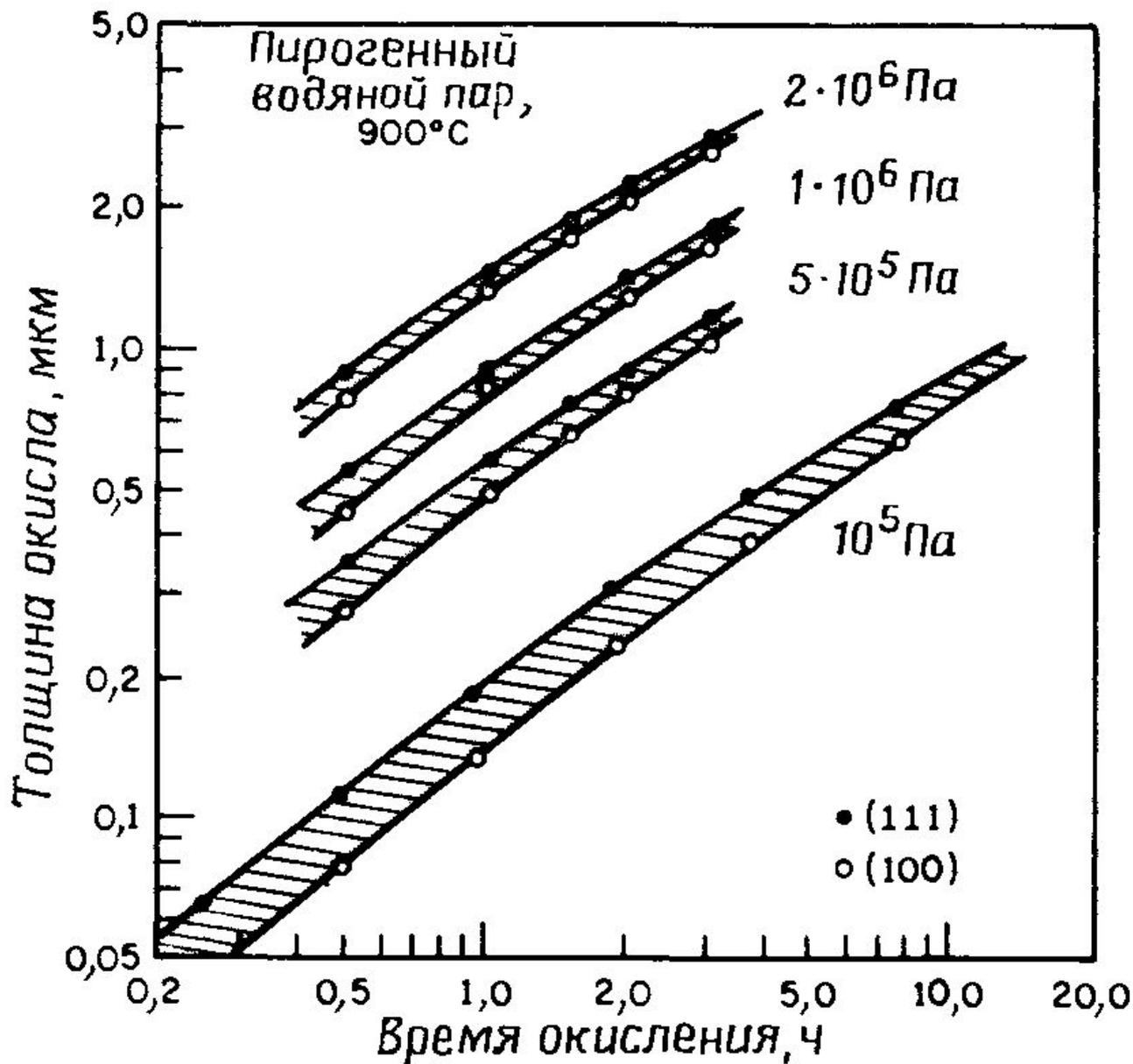
Пленки, полученные в парах H_2O и во влажном O_2 , растут с большой скоростью но характеризуются плохим качеством (являются рыхлыми, содержат поры).

Плѐнки, полученные в сухом O_2 , обладают хорошими диэлектрическими свойствами, но скорость их роста очень низка.

Поэтому в промышленности окисление проводят по схеме **сухой O_2 – влажный O_2 – сухой O_2** :

- на **первой стадии** получают тонкую пленку SiO_2 с хорошими диэлектрическими свойствами;
- за время **второй стадии** получают плѐнку SiO_2 требуемой толщины (0,5 – 0,9 мкм);
- во время **третьей стадии** идёт уплотнение плѐнки SiO_2 , полученной при влажном окислении.

Влияние давления на скорость



Маскирующие свойства SiO_2

Способность SiO_2 служить в качестве локального маскирующего покрытия – одно из важнейших свойств технологии ИИЭ.

Чтобы легирующая примесь не диффундировала через окисную плёнку в маскированных областях и не достигала поверхности кремния, необходимо, чтобы в ходе этапа высокотемпературной разгонки диффузия примеси в окисле была достаточно медленной по отношению к диффузии в кремнии. Нужное значение толщины окисла устанавливают с запасом.

Коэффициенты диффузии примеси в SiO_2

Легирующая примесь	Коэффициент диффузии при 1100°C, см²/с
B	$3,4 \times 10^{-17} - 2,0 \times 10^{-14}$
Ga	$5,3 \times 10^{-11}$
P	$2,9 \times 10^{-16} - 2,0 \times 10^{-13}$
As	$1,2 \times 10^{-16} - 3,5 \times 10^{-15}$
Sb	$9,9 \times 10^{-17}$

Применимость масок из SiO_2

Наиболее часто используемые примеси (n-типа - P, Sb, As и p-типа - B) обладают малыми коэффициентами диффузии в окисле. Поэтому окисел может применяться для их маскирования.

Для алюминия и галлия коэффициент диффузии слишком большой. Поэтому для их маскирования нельзя применять SiO_2 .

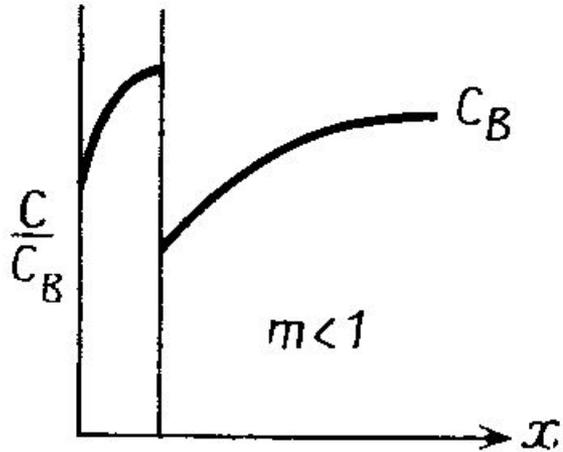
Чаще всего плёнки окисла, используемые для маскирования традиционных примесей в стандартных технологических процессах формирования ИИЭ, имеют толщину 0,5 – 0,7 мкм.

Перераспределение примеси при окислении

По мере продвижения границы SiO_2 - Si вглубь Si легирующая примесь, первоначально находившаяся в кремнии, будет перераспределяться на границе раздела фаз до выравнивания химического потенциала по обеим ее сторонам. Отношение равновесной концентрации легирующей примеси в кремнии к ее равновесной концентрации в SiO_2 на границе раздела фаз называют равновесным коэффициентом сегрегации. Дополнительными факторами, влияющими на перераспределение примеси являются: коэффициент диффузии примеси в окисле и скорость окисления.

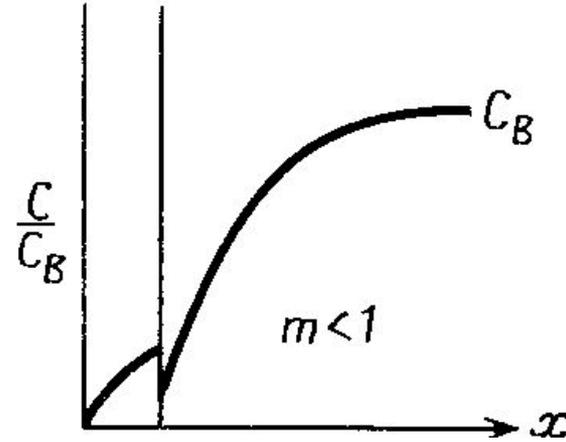
Сегрегация примеси на границе Si-SiO₂

Окисел Кремний



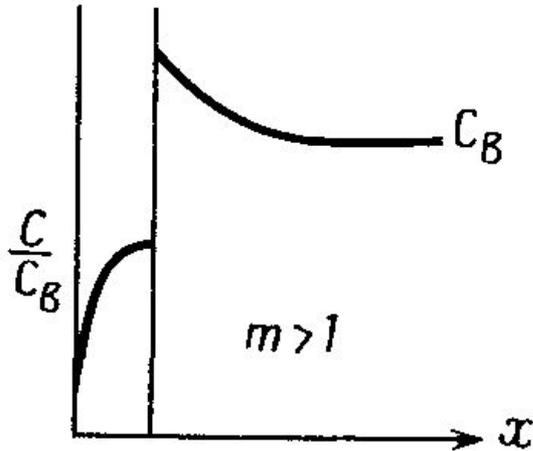
Медленная диффузия в SiO₂ (B) в H₂

Окисел Кремний

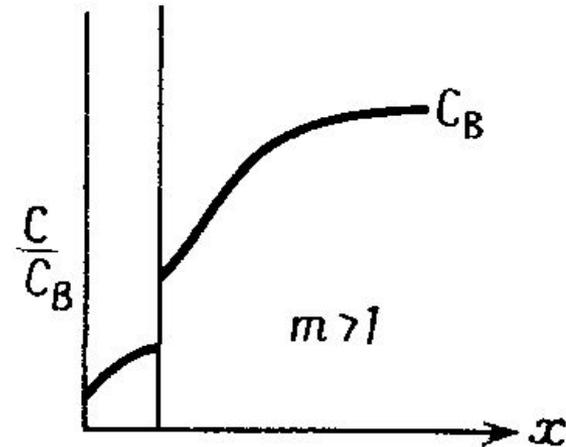


Быстрая диффузия в SiO₂ (B)

Окисел Кремний



Медленная диффузия в SiO₂ (P) (Ga)



Быстрая диффузия в SiO₂

Влияние легирования кремния на скорость окисления

Легированные элементы III и V групп при высокой концентрации в кремнии также оказывают влияние на процесс окисления.

Для примесей, сегрегирующихся в окисле:

- в случае низких коэффициентов диффузии в SiO_2 (B) наблюдается рост скорости окисления вследствие ослабления химических связей в SiO_2 и увеличения коэффициента диффузии окислителя в окисле.

- в случае высоких коэффициентов диффузии в SiO_2 (Al, Ga) влияние на скорость роста отсутствует;

- для примесей сегрегирующихся в кремнии (P) растет скорость окисления вследствие ускорения химической реакции окисления.