

Моделирование технологических процессов

Лекция 6

Вопросы к экзамену

1. Моделирование окисления в присутствии маски. Вязкое течение SiO_2 . Граничные условия.
2. Численные модели окисления с учетом вязкоупругих свойств.
3. Моделирование процесса диффузии в присутствии подвижных границ.
4. Моделирование сегрегации примеси.
5. Моделирование процесса силицидации.

Особенности строения пленок диоксида кремния

Диоксид кремния 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 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 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 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 SiO_2 находятся в состоянии более близком к стеклообразному, чем к нестеклообразному.

Слои 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° .

В 4-х звенных кольцах - 120° .

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

Механические напряжения в системе Si - SiO₂

- В термически окисленных слоях кремния экспериментально наблюдается наличие внутренних сжимающих напряжений.**
- Механические напряжения в слоях SiO₂ делятся на макро- и микронапряжения.**
- Макронапряжения характерны для всего образца.**

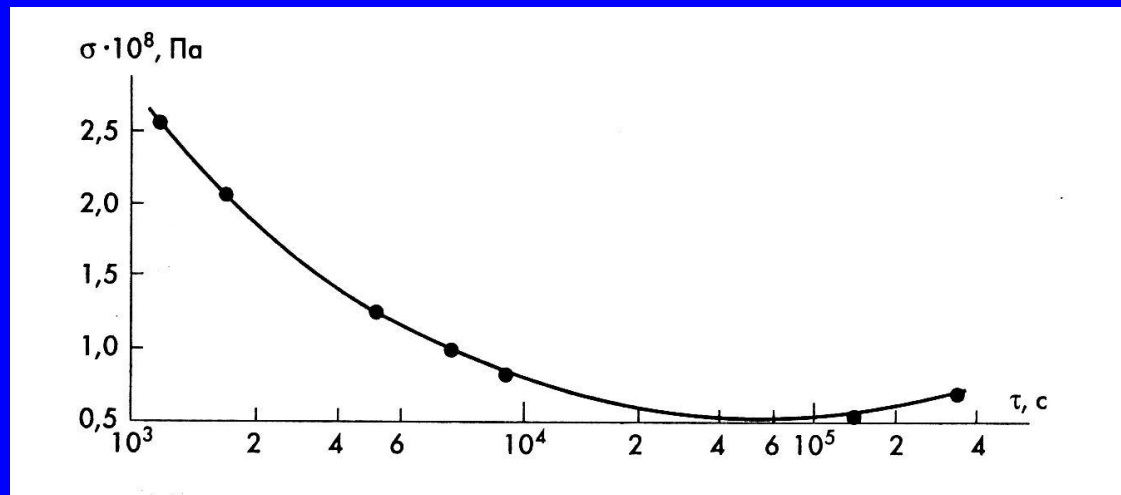
Механические напряжения в системе Si - SiO₂

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

Механические напряжения в системе Si - SiO₂

- **Наличие неоднородных микронапряжений в SiO₂ 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 - SiO₂**
- **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 - SiO₂ 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
зарождаться 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 Si_3N_4 , коэффициент диффузии кислорода в котором очень мал.
- В подобных случаях окисление является существенно неоднородным.

Вязкое течение SiO_2

- При окислении кремния лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования окисла
- При образовании единичного объема SiO_2 расходуется 0.44 объема кремния.
- Генерация свободного объема происходит в результате вязкого течения SiO_2

Вязкое течение SiO_2

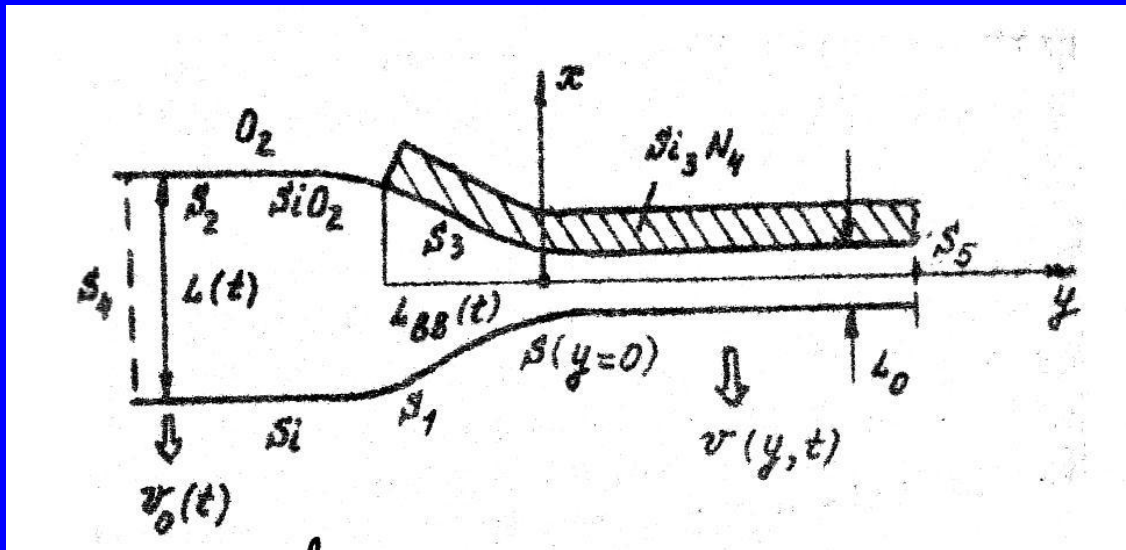
- Скорость роста оксида dx/dt можно выразить как:

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

- где K_A – константа скорости химической реакции, n – ее порядок, p – давление окислителя, ΔE_I – энергия связи Si - Si в подложке, ΔE_V – энергия образования свободного объема, T – абсолютная температура. ΔE_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 SiO_2

Моделирование локального окисления.

Аналитические модели.

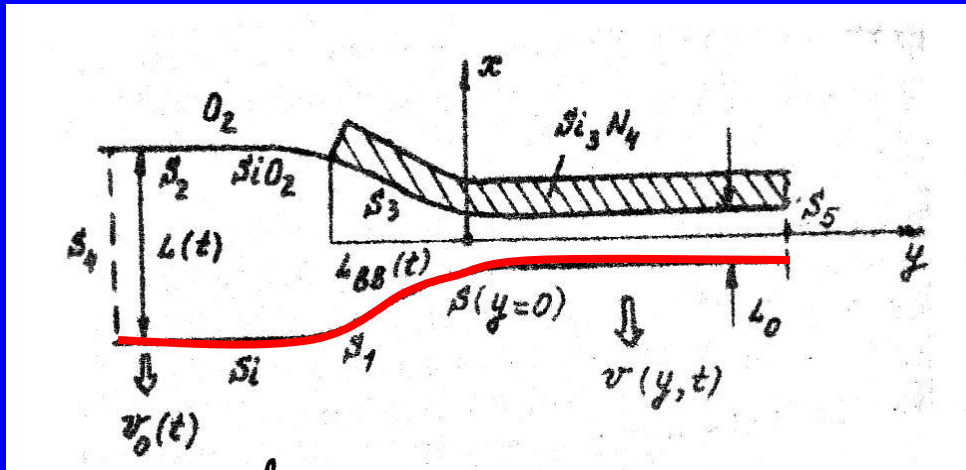


$L(y,t)$ – одномерная толщина окисла в любой точке y , L_0 – начальная толщина буферного слоя, $L(t)$ – толщина окисла вне нитридной маски, определяемая по закону Дила – Гроува, γ – параметр бокового распространения окисла под маской

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

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

Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



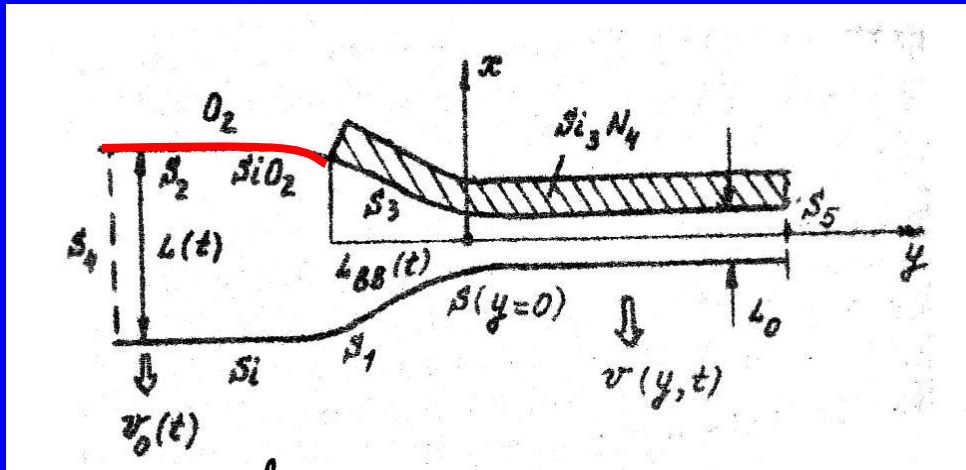
Граничные условия

S_1 : скорость движения границы Si – SiO₂ 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



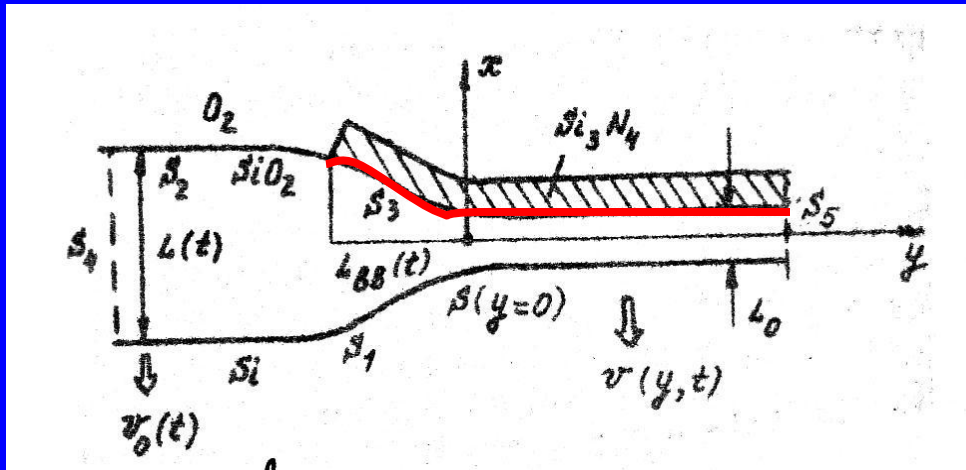
Граничные условия

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 γ – коэффициент поверхностного натяжения, R – локальный радиус кривизны поверхности

Моделирование перемещения межфазной границы в пространстве



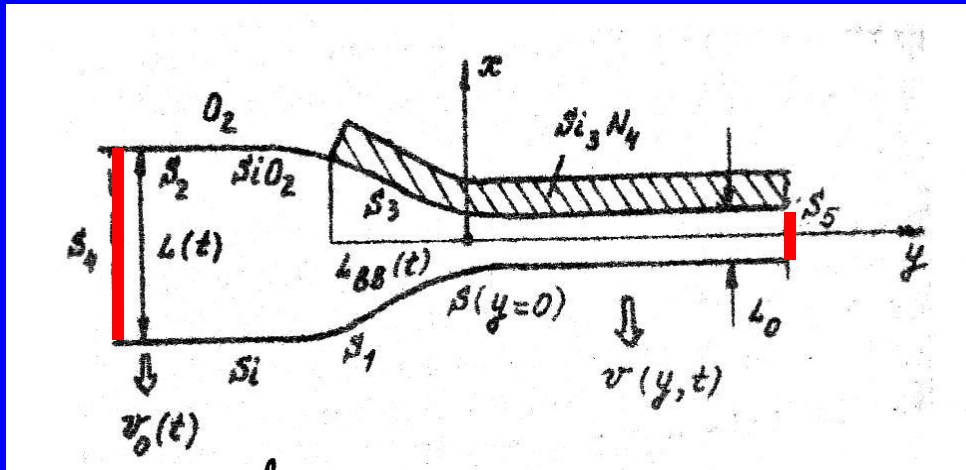
Граничные условия

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

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

∇
 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

$$\nabla \cdot n = 0,$$

$$p = 0$$

▣

n — единичный вектор нормали к поверхности

Составляющие численных моделей неоднородного роста окисла

- исходная модель одномерного окисления (Массуда или Дила-Гроува);
- учет вязкоупругих свойств материалов и 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°C окисел можно рассматривать как вязкую жидкость. Тогда движение его границ определяется процессом вязкого течения согласно уравнению

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

ρ, η
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 σ_{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 (O₂, H₂O, N₂O);

S_{max} – параметр, ограничивающий экспоненциальную составляющую

Вязкость

Для вязких и вязкоупругих материалов параметр вязкости η зависит от температуры и сдвигающих (касательных) механических напряжений σ_s :

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

σ_{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

$$\vec{J} = -D\nabla N + Z\mu N_1 \vec{E} \qquad \frac{\partial N}{\partial t} = -\operatorname{div} J$$

Z – зарядовое состояние иона примеси, μ – подвижность примеси, N_1 – 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

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

λ_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.

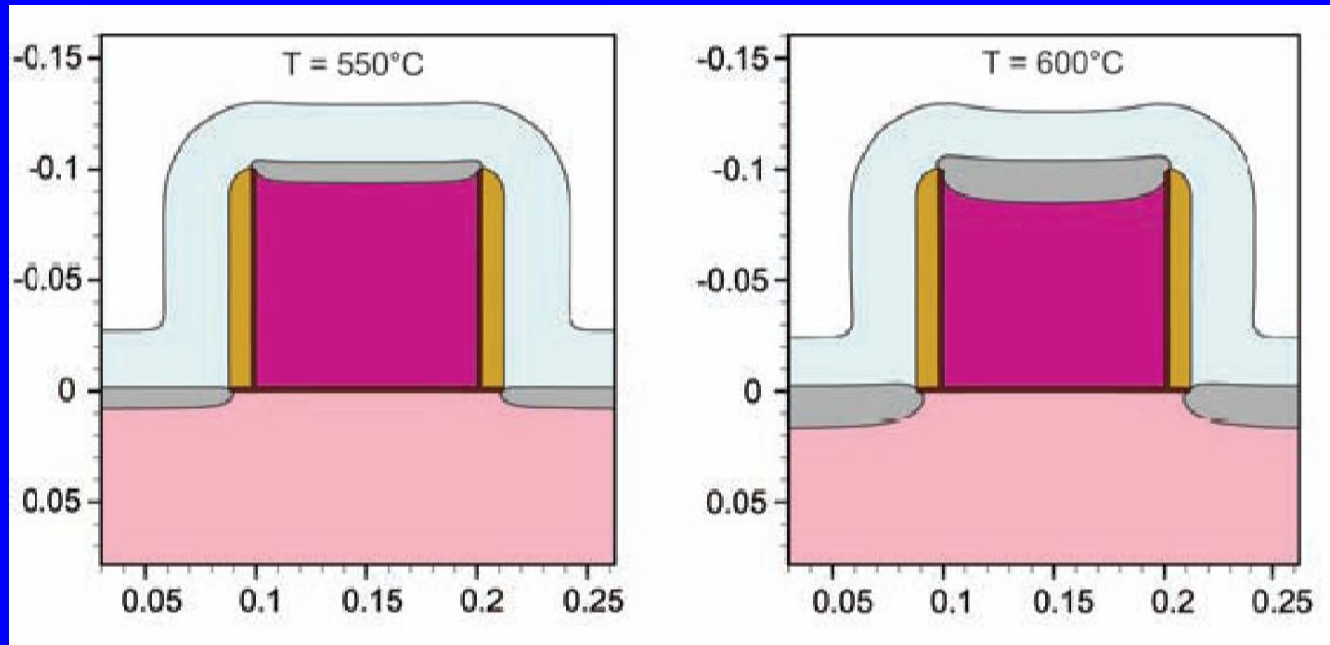
Если силицидообразующий металл и кремний контактируют во время высокотемпературного отжига, идет образования нового слоя – слоя силицида.

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

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \text{div} \left(\overset{\boxtimes}{J} + N \cdot \overset{\boxtimes}{v} \right) = 0$$

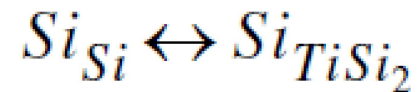
N – концентрация диффундирующих частиц (кремния или металла),

$\overset{\boxtimes}{J}$
 J диффузионный поток

$\overset{\boxtimes}{v}$
 v скорость изменения объема слоя

Расчет процесса силицидации при условии диффузии кремния

- Обратимая реакция растворения Si на границе Si- TiSi₂:



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

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

R_f и R_g – диффузионный поток и поток химической реакции на границе Si – TiSi₂, C_{Si} – концентрация Si в TiSi₂, C_{star} – равновесная концентрация Si на границе раздела Si-TiSi₂, K_f – коэффициент массопереноса, Beta = 1 (по умолчанию)

Движение границы Si-TiSi₂

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

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

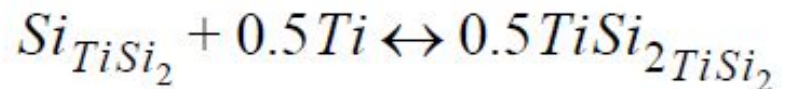
D_{star} – коэффициент диффузии Si в $TiSi_2$

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-TiSi₂

Изменение объема Ti и TiSi₂:

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

Expansion.Ratio = 2.42; Density.Grow = 2.34x10²² см⁻³

Схема процесса моделирования окисления/силицидизации

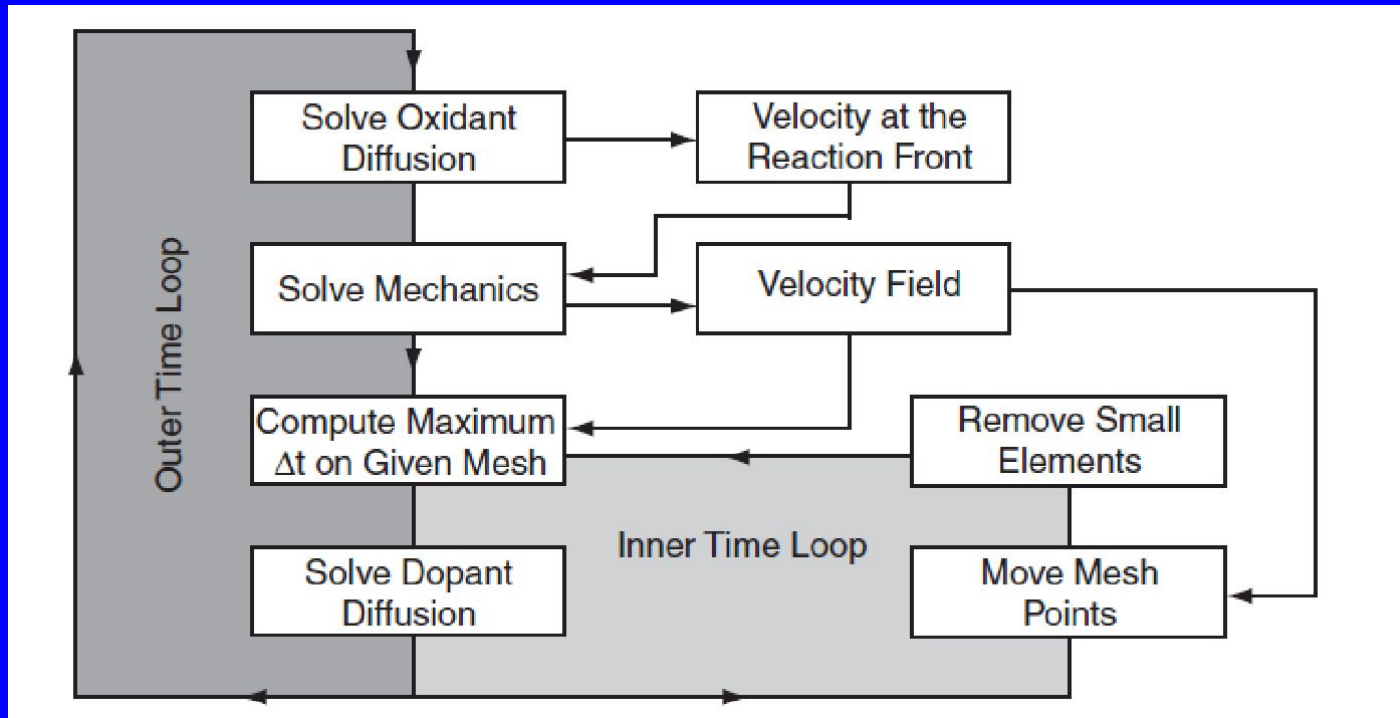


Схема процессов, включающих рост одного материала за счет другого, содержит два цикла: внутренний и внешний

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)

